HANDBUCH

DER

PRÄPARATIVEN CHEMIE

EIN HILFSBUCH FÜR DAS ARBEITEN IM CHEMISCHEN LABORATORIUM

UNTER MITWIRKUNG VERSCHIEDENER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LUDWIG VANINO

HAUPTKONSERVATOR I. R. AM CHEM. LABORATORIUM DER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU MÜNCHEN

ZWEI BÄNDE

II. BAND: ORGANISCHER TEIL

DRITTE, NEUBEARBEITETE AUFLAGE

MIT 27 TEXTABBILDUNGEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-129

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1943

VERLAG VON FERDINAND ENKE, STUTTGART

1937

Vorrede zur dritten Auflage

Die Notwendigkeit, mein „Handbuch der präparativen Chemie (2. Bd., Organische Chemie)“ in dritter Auflage erscheinen zu lassen, erweist zu meiner hohen Genugtuung aufs neue, daß die in dem Bach getroffene Auswahl des Stoffes und auch die angestrebte präzise Art der Besprechung ihrem Zweck voll gerecht worden ist. In Würdigung des Satzes „Stillstand ist Rückgang“ wurde gleichwohl das Buch für die vorliegende Auflage einer gründlichen Neubearbeitung unterzogen. Die Fortschritte der präparativen Chemie in weitem Umfange nutzend, konnten viele der bisher gegebenen Arbeitsvorschriften verbessert oder durch modernere ersetzt werden. Außerdem wurden Besprechungen mancher Präparate, die zu sehr außerhalb des allgemeinen Interesses liegen, ausgeschieden und durch solche von Verbindungen von allgemeiner Bedeutung ersetzt.

München, im Herbst 1936 Der Verfasser

Methan, CH_4

Grubengas, Sumpfgas

I. Aus Jodmethyl

Einen langsamen, aber stetigen Strom von Methan erhält man nach einer Methode von Gladstone und Tribe[1]), die darin besteht, daß man Jodmethyl durch verkupfertes Zink enthalogeniert. Dies geschieht zweckmäßig in folgender Weise:

Um das „Zink-Kupferpaar" herzustellen, wird granuliertes Zink zunächst mit etwas verdünnter Schwefelsäure abgespült und dann mit einer 2proz. Kupfersulfatlösung übergossen. Wenn die Kupferlösung entfärbt ist, wird die Zinklösung abgelassen. Diese Behandlung mit Kupfersulfat wird noch dreimal wiederholt. Dann wäscht man zur völligen Entfernung der Sulfatlösung noch drei- bis viermal mit Wasser aus und spült mit Alkohol ab.

Als Entwicklungsgefäß dient ein seitlich tubulierter Kolben, dessen Hals durch Aufsetzen eines 3 cm weiten, etwa 40 cm langen Glasrohrs verlängert ist. Dieses Gefäß füllt man bis obenan mit noch alkoholfeuchtem Zink-Kupfer. Durch einen oben aufgesetzten Tropftrichter läßt man nun allmählich eine Mischung von gleichen Teilen Methyljodid und Alkohol auf die hohe Schicht der Zinkgranalien tropfen. Während des langsamen Herunterrieselns findet die Enthalogenierung des Jodmethyls statt. Durch ein Gasableitungsrohr, das an dem Tubulus des Kolbens angebracht ist, entweicht zuerst die spezifisch schwerere Luft, dann das Methan.

Stört bei der Verwendung des Methans ein geringer Gehalt von Wasserstoff nicht, so empfiehlt es sich, der Jodmethyl-Alkohol-Mischung einige Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen.

Um das Methan von mitgerissenem Jodmethyldampf völlig zu befreien, kann man nach einem Vorschlag von Wright[2]) das entwickelte Gas noch durch horizontale Röhren leiten, in welchen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupfer-Zink befindet. Schließlich entfernt man den Alkohol, der vom Methan mitgeführt wird, durch Waschen des Gases mit konz. Schwefelsäure.

---

[1]) J. Chem. Soc. 45 (1884) 154.

[2]) J. Chem. Soc. 47 (1885) 200.

II. Aus Natriumacetat

H. Erdmann[1]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von Schorlemmer[2]) angegebenen Methode:

In einer geräumigen Schale aus Nickel oder Eisen (2—3 Liter Inhalt) löst man 750 g Ätznatron in 800 ccm siedendem Wasser auf und gibt unter ständigem Umrühren mit einem Metallspatel 750 g kristallisiertes Natriumacetat zu. Sobald das Salz in Lösung gegangen ist, rührt man 1250 g grob gepulverten gebrannten Marmor ein und erhitzt das körnige Gemisch auf einem Gasofen bis zur völligen Trockenheit. Dann füllt man es noch heiß in eine 2 Liter haltende Flasche aus Schwarzblech und setzt in den Hals dieser Flasche mit Hilfe von Asbestschnur und Gipsbrei ein gebogenes Glasrohr luftdicht ein.

Nun wird allmählich stärker, schließlich bis zur eben beginnenden Rotglut erhitzt, indem man die Flammen so regelt, daß eine gleichmäßige Gasentwicklung eintritt.

Das entwickelte Methan leitet man zunächst durch ein leeres, in kaltem Wasser stehendes Gefäß, in dem sich noch etwas Wasser kondensiert, dann durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure, eine zweite Waschflasche mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) und endlich noch durch einen Zylinder, der mit konz. Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Das so vom Äthylen und Aceton befreite und getrocknete Methan kann direkt der Verbrauchsstelle zugeführt oder in einem Gasometer aufgesammelt werden. Die Ausbeute beträgt 125 Liter.

Die Reinheit des Gases ist von der gleichmäßigen Erhitzung abhängig; werden einzelne Teile der Blechflasche überhitzt, so mischt sich dem Methan mehr oder weniger Wasserstoff bei.

III. Aus Aluminiumcarbid[3])

Man bringt in einen Kolben 20 g Aluminiumcarbid und läßt etwas mehr als die berechnete Menge warmes Wasser zutropfen.

Die Reaktion verläuft anfangs träge, wird aber allmählich infolge der freiwerdenden Wärme ziemlich stürmisch. Infolge des Gehaltes des Aluminiumcarbides an freiem Aluminium und Aluminiumnitrid entweichen mit dem Methan Wasserstoff und Ammoniak, letzteres bis zu 20%.

Eigenschaften: Farb- und geruchloses Gas, das mit blasser, nicht leuchtender Flamme brennt. Spez. Gew. 0,559 (bezogen auf Luft).

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Chem. News 29 (1874) 7.

[3]) Compt. rend. 119 (1894) 16; Ber. 27 (1894) 619 Ref.; Chem. Ztg. (1901) 610.

Es läßt sich schwer zur Flüssigkeit verdichten und siedet unter Atmosphärendruck bei — 155 bis — 160°. Mit Luft bildet es ein explosives Gemenge, weshalb man, wenn man es entzünden will, aus dem Entwicklungsapparat erst alle Luft verdrängen muß.

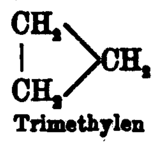
Äthan; $H_3C \cdot CH_3$

Zur Darstellung von reinem Äthan läßt sich die folgende Methode von Sabatier und Senderens[1]) anwenden:

Man leitet über eine ziemlich lange Schicht von reduziertem Nickel (s. unter Hexahydrobenzol), dessen Temperatur unterhalb 150° gehalten wird, aus einem Gasometer ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 3 Volumen Äthylen. Das Gas wird zur Entfernung des überschüssigen Äthylens durch einige mit Brom beschickte Waschflaschen und dann noch durch Kalilauge geleitet. Das Nickel bleibt dabei sehr lang reaktionsfähig.

Eigenschaften: Farb- und geruchloses Gas, welches unter 46 Atmosphären Druck bei + 4° flüssig wird. Brennt mit kaum leuchtender, blasser Flamme. Spez. Gew. 1,036 (bezogen auf Luft).

Cyclopropan,



Trimethylen

1. Willstätter und Bruce[2]) empfehlen in Anlehnung an eine Vorschrift von Gustavson folgende Methode zur Darstellung von reinem Trimethylen:

15 g Trimethylenbromid, $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$, werden mit 25 ccm 95proz. Alkohol vermischt und mit 3 g Zinkstaub reduziert, ohne daß man das (unreine) Gas sammelt. Dann gießt man die Flüssigkeit ab, versetzt sie mit einigen Tropfen Wasser und läßt sie zu 15 g Zinkstaub tropfenweise zufließen. Die Reaktion tritt bei 65° ein und wird bei 68—70° heftig. Zur Reinigung des entstandenen Gases von beigemengtem Propylen wird dasselbe mit Permanganat behandelt. Durch Kühlen mit einem Ätherkohlensäuregemisch läßt sich Cyclopropan verflüssigen.

In flüssigem Zustand muß die Verbindung in einem starkwandigen Gefäß aufbewahrt werden, da sie bei 0° bereits einen Druck von fünf Atmosphären entwickelt.

---

[1]) Compt. rend. 124 (1897) 1360.

[2]) Ber. 40 (1907) 4456.

Eigenschaften: Trimethylen ist ein leicht verdichtbares Gas, in der Rotglut lagert es sich in Propylen, $CH_3 \cdot CH = CH_2$, um. Es verbindet sich mit Brom, besonders in Gegenwart von Bromwasserstoff, unter Bildung von Trimethylenbromid; doch verläuft die Anlagerung viel langsamer als beim Propylen.

Äthylen, $H_2C=CH_2$

Äthen

Äthylen wird in präparativem Maßstab durch Wasserentziehung aus Alkohol bereitet. Die Wasserentziehung geschieht entweder katalytisch oder durch konzentrierte, heiße Schwefelsäure.

Die von Sabatier und Mailhe[1]) aufgefundene katalytische Darstellungsweise gestaltet sich nach Gomberg[2]) folgendermaßen: Als Katalysator dient wasserfreies Aluminiumsulfat, das aus dem kristallwasserhaltigen Salz durch Erhitzen in einer Eisenschale hergestellt wird. Die poröse Masse, die dabei entsteht, wird gekörnt, so daß die Stückchen etwa Erbsengröße besitzen. Der zu Pulver zerfallene Teil wird entfernt. Man füllt mit dem granulierten Salz ein meterlanges Eisenrohr und legt dieses in einen elektrischen Heizofen. In dieses Rohr, das auf etwa 420—460° gehalten wird, destilliert man den Alkohol. Das austretende Gas leitet man durch einen Kühler mit Vorlage und sammelt es dann in einem Gasometer über Wasser.

Das Aluminiumsulfat überzieht sich allmählich mit einer Schicht von Kohle. Es kann durch erneutes Erhitzen des Rohrs und Überleiten von Luft wieder wirksam gemacht werden.

Die Entwicklung des Äthylens aus Alkohol mittels Schwefelsäure geschieht in der beim Äthylenbromid (siehe dort) beschriebenen Weise. Das Gas wird mit Wasser, Natronlauge und konz. Schwefelsäure gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und, wenn nötig, von einer geringen Menge einer leicht kondensierbaren Beimengung nach Villard[3]) dadurch befreit, daß man es verflüssigt und dann bei tiefer Temperatur wieder verdampft. Die Verunreinigung bleibt dann zurück.

Eigenschaften: Farbloses Gas, das sich bei sehr starker Abkühlung verflüssigt; die Flüssigkeit erstarrt bei ca. — 181°, das feste Äthylen schmilzt bei —169°. Siedepunkt —102,7° bei 757 mm Druck. 1 Volumen Wasser löst etwa 0,25 Volumen Äthylen, 1 Volumen Alkohol etwa 3,5 Volumen. Brennt mit leuchtender Flamme. Bildet mit Sauerstoff ein heftig explodierendes Gemenge.

---

[1]) Ann. Chim. Phys. (8) 20 (1910) 300.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 41 (1919) 1417.

[3]) Ann. Chim. Phys. (7) 10 (1897) 389.

Propylen, $H_3C \cdot CH{=}CH_2$

Propen

I. Nach Beilstein und Wiegand[1]) verfährt man zur Darstellung von Propylen in folgender Weise: In einen geräumigen Kolben, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, bringt man 3 Teile Phosphorsäureanhydrid und läßt durch einen Scheidetrichter allmählich 4 Teile Propylalkohol zutropfen. Die Reaktion ist anfangs sehr heftig, weshalb der Zusatz des Alkohols sehr langsam erfolgen muß. Der Kolben wird abgekühlt und von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt, um das Zusammenbacken der gebildeten Phosphorsäure möglichst aufzuheben. Zuletzt kann der Zusatz des Alkohols rascher erfolgen, und schließlich erwärmt man, solange noch Propylen entweicht. Verbindet man den Rückflußkühler mit einer leeren, gut gekühlten Flasche, so kann man einen Teil des nicht verbrauchten Alkohols wiedergewinnen.

Die Reaktion verläuft glatt, es tritt keine Schwärzung ein und die Ausbeute ist befriedigend.

Zur Reinigung wird das entwickelte Gas durch verdünnte Natronlauge und Wasser geleitet und mittels Chlorcalcium (nicht Schwefelsäure!) getrocknet.

II. Noch einfacher und mit sehr guter Ausbeute läßt sich Propylen dadurch darstellen, daß man 100 ccm Propylalkohol mit 75 ccm konz. Schwefelsäure vermischt, 10 g wasserfreies Aluminiumsulfat zusetzt und das Gemisch auf 100—110° erhitzt[2]).

Eigenschaften: Schwer verdichtbares, farbloses Gas. 1 Volumen Wasser löst etwa $^1/_8$ Volumen auf; absoluter Alkohol löst 12 bis 13 Volumen, konzentrierte Schwefelsäure 200 Volumen Propylen. Die Lösung in Schwefelsäure gibt, mit Wasser gekocht, Isopropylalkohol.

Trimethyläthylen, $(CH_3)_2C{=}CH \cdot CH_3$

β-Isoamylen

Das gewöhnliche Amylen des Handels wird durch Wasserabspaltung aus dem als „Gärungsamylalkohol" bezeichneten Produkt gewonnen und ist ein Gemisch von Trimethyläthylen und Isopropyläthylen („α-Isoamylen"), zuweilen noch vermengt mit gesättigten Kohlenwasserstoffen. Um reines Trimethyläthylen zu gewinnen, ist es nötig, von tertiärem Amylalkohol auszugehen, dessen Darstellung aus technischem Amylen auf S. 34 beschrieben ist.

Die Überführung von tertiärem Amylalkohol in Trimethyläthylen

---

[1]) Ber. 15 (1882) 1498.

[2]) Senderens, C. r. 151 (1910) 394.

erfolgt zweckmäßig auf folgende Weise[1]): Man bringt in ein Destilliergefäß mit gut wirkendem absteigenden Kühler etwa 300 g Oxalsäure (entwässert oder wasserhaltig), erwärmt auf dem Dampfbad auf etwa 60—90° und läßt durch einen Tropftrichter tertiären Amylalkohol in dünnem Strahl zufließen. Der Alkohol spaltet sofort Wasser ab, und das Trimethyläthylen, begleitet von Wasserdampf, destilliert in die Vorlage. Mit der angegebenen Menge Oxalsäure lassen sich bis zu 3 kg tertiärer Amylalkohol dehydratisieren. Das Destillat wird im Scheidetrichter vom Wasser abgetrennt und mit einer kleinen Menge festen Natriumhydroxyds getrocknet. Es destilliert dann einheitlich bei 36° über.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 36°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in einem Gemisch von 2 Teilen konz. Schwefelsäure und 1 Teil Wasser.

Isobutylen,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C = CH_2$$

2-Methylpropylen

Nach H. Erdmann[2]) werden in einem mit Tropftrichter versehenen Rundkolben von $^1/_4$ Liter Inhalt 50 g entwässerte Oxalsäure im Wasserbade auf 80° erhitzt, wobei man allmählich 100 g tertiären Butylalkohol zutropfen läßt. Das entweichende Gas wird durch einen Rückflußkühler von dem dampfförmig mitgerissenen Butylalkohol befreit, in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Bleischlange verdichtet und in einer dahinter eingeschalteten Vorlage gesammelt. Die Vorlage muß ebenfalls sehr sorgfältig gekühlt sein; es genügt zwar eine Kältemischung aus gut zerstoßenem Eis und Kochsalz, aber bequemer bedient man sich der Mischung von fester Kohlensäure und Äther.

Eigenschaften: Farblose, dünne Flüssigkeit, welche bei —4° siedet. Die Dämpfe riechen eigentümlich ätherisch und wirken schwach betäubend. Das Gas polymerisiert sich leicht, z. B. unter der Einwirkung starker Schwefelsäure.

Tetramethyl-Äthylen,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

2,3-Dimethyl-propylen-2

Man übergießt nach Thiele[3]) 40 g Tetramethyläthylenbromid mit 200 ccm Eisessig und trägt allmählich 20 g Zinkstaub ein, wobei die

[1]) D.R.P. 66 886.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[3]) Ber. 27 (1894) 455.

Temperatur des Gemisches auf ca. 15—20° gehalten wird. Steigerung der Temperatur ist sorgfältig zu vermeiden, weil sonst vollständige Polymerisierung des Kohlenwasserstoffes eintritt. Sobald aller Zinkstaub verbraucht ist, wird filtriert, mit viel Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Tetramethyläthylen mit Wasserdampf übergetrieben. Dann wird der Kohlenwasserstoff destilliert, wobei er bis auf einen geringen schwerflüchtigen Anteil konstant bei 73° (bei 760 mm) übergeht. Ausbeute 8—9 g reines Tetramethyläthylen.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 73°; spez. Gew. 0,712 (bei 0°).

Diallyl, $H_2C=C—CH_2—CH_2—CH=CH_2$

Hexadiën-1,5

Diallyl läßt sich nach einer Vorschrift von L e s p i e a u[1]) in einfacher Weise dadurch gewinnen, daß man 720 g Allylbromid zu einem Gemisch von 90 g Magnesiumspänen und 20 g Äther so rasch zufließen läßt, als es tunlich ist, ohne daß der Rückflußkühler unwirksam wird. Man überläßt das Gemisch 12 Stunden sich selbst und destilliert dann das entstandene Diallyl auf dem Wasserbad ab.

E i g e n s c h a f t e n : Sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, ätherischem, an Rettich erinnerndem Geruch. Siedepunkt 58 bis 59,5°; spez. Gew. 0,6880 (bei 20°).

Cyclopentadiën,

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}CH=CH\\ \quad|\\ CH=CH\end{matrix}\right.$$

Als Ausgangsmaterial für das Cyclopentadiën dient das käufliche aus dem Vorlauf des Rohbenzols aus Steinkohlenteer erhaltene Dicyclopentadiën, das bei erhöhter Temperatur entpolymerisiert wird. Man erhitzt in einem Rundkolben, der mit einem entsprechenden Kugelaufsatz versehen ist, Dicyclopentadiën im Ölbade gerade bis zum Sieden (170°) und hält die Substanz auf dieser Temperatur. Es destilliert dann der entpolymerisierte Anteil, der schon bei 41° siedet, beständig ab.

Für das Arbeiten mit Cyclopentadiën ist wichtig, daß man sich dieses Präparat jedesmal direkt vor der Verwendung herstellen muß, da es beim Stehen rasch in die dimere Form übergeht.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose, stark (wie Leuchtgas) riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 41°. Unlöslich in Wasser, dagegen misch-

[1]) Ann. Chim. Phys. (8) 27 (1912) 149.

bar mit Alkohol, Äther, Benzol usw. Konz. Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure bewirken mit Cyclopentadiën explosionsartige, zur Verkohlung bzw. Verbrennung führende Reaktion.

ω, ω-Dimethylfulven,

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} \!\!>\! C=C \!<\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}$$

Nach Thiele[1]) läßt sich Dimethylfulven in folgender Weise erhalten: Zu einer lauwarmen Lösung von 4,6 g Natrium in absolutem Alkohol gibt man unter Vermeidung zu starker Erwärmung ein Gemisch von 13,2 g Cyclopentadiën und 11,6 g Aceton. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten beendet. Man gießt in Wasser und destilliert mit Dampf, wobei im Kolben nur wenig Flocken zurückbleiben, während das Dimethylfulven leicht übergeht. Man extrahiert mit wenig Äther und destilliert den Ätherrückstand im Vakuum. Ausbeute: 70—80% der Theorie.

Eigenschaften: Leuchtend orange gefärbtes Öl von eigentümlichem, an Hydrobenzole erinnerndem, etwas stechendem Geruch, das schon mit Ätherdämpfen merklich flüchtig ist. Siedepunkt 46° bei 11 mm. An der Luft nimmt der Kohlenwasserstoff schnell unter Harzbildung Sauerstoff auf.

ω, ω-Diphenylfulven,

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix} \!\!>\! C=C \!<\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Aus Cyclopentadiën und Benzophenon erhält man Diphenylfulven nach folgender Methode von Thiele: 1 Mol.-Gew. Benzophenon wird in einer Lösung von 1 Atom-Gew. Natrium in der 12—15fachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Dazu läßt man in gelinder Wärme 1 Mol.-Gew. Cyclopentadiën tropfen. Das Kondensationsprodukt scheidet sich als rasch erstarrendes Öl ab. Aus Petroläther, worin es, wie in allen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich ist, kristallisiert es in prächtigen tiefroten Prismen oder (aus konzentrierter Lösung) in großen, dicken Tafeln.

Eigenschaften: Tiefrote Prismen oder Tafeln vom Schmelzpunkt 82°, welche schwach wie Azobenzol riechen. In Lösung oxydiert sich das Diphenylfulven nicht so leicht wie das Dimethylfulven. Mit

[1]) Ber. 33 (1900) 671.

Brom gibt es ein farbloses Dibromid. Versetzt man die Eisessiglösung mit einer Spur Eisessig-Schwefelsäure, so entsteht beim Kochen eine tiefgrüne Färbung.

Acetylen, HC≡CH

Das aus käuflichem Calciumcarbid entwickelte Acetylen enthält unter anderen Verunreinigungen Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Um es zu reinigen, leitet man den Gasstrom durch Natronlauge, dann durch eine Lösung von 100 g Ferrinitrat, 10 g Kupfersulfat, 10 g Mercurinitrat und 20 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) in 1000 ccm Wasser, die mit 40 Volumprozent einer 20proz. Chlorkaliumlösung vermischt ist[1]), und schließlich durch eine stark salzsaure Quecksilberchloridlösung. Das Trocknen des Gases geschieht mittels Chlorcalcium.

Eigenschaften: Gereinigtes Acetylengas besitzt einen unangenehmen, lauchartigen, nicht durchdringenden Geruch, der sich wesentlich unterscheidet von demjenigen des aus Calciumcarbid entwickelten unreinen Gases. Es brennt mit intensiv leuchtender und rußender Flamme und bildet mit Luft gefährliche explosive Gemenge. In flüssiger Luft gekühlt erstarrt es zu Kristallen, die bei —81° schmelzen. Das Gas ist löslich in etwa dem gleichen Volumen Wasser von 18°; besonders reichlich löst es sich in Aceton, das bei 15° etwa 25 Volumen aufnimmt.

Beim Einleiten in ammoniakalische Kupferchlorürlösung oder in ammoniakalische Silberlösung entsteht ein rotbrauner bzw. gelber, in trockenem Zustand explosiver Niederschlag.

Acetylenkupfer, CuC≡CCu

Kupfercarbid

Die Darstellung von Acetylenkupfer geschieht nach Rupe[2]) in folgender einfachen von Linder gefundenen Weise: 100 g Kupfersulfat und 50 g Kochsalz werden in 300 ccm Wasser aufgelöst; in die filtrierte, noch etwas warme Lösung leitet man Schwefeldioxyd. Nach kurzer Zeit kristallisiert das weiße Cuprochlorid aus. Man läßt absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht durch Dekantation mit reinem Wasser so oft aus, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd nicht mehr wahrnehmbar ist. Die breiige Masse löst man in 400 ccm konzentrierter wässeriger Ammoniaklösung (25proz.; spez. Gew. 0,91), läßt im verschlossenen Gefäß 12 Stunden lang stehen und leitet sodann Acetylen-

[1]) Ber. 32 (1899) 1879.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 88 (1913) 80.

gas ein, bis keine Kupferverbindung mehr ausfällt. Man wäscht durch Dekantieren so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert, saugt ab und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur (nicht bei erhöhter, wegen Explosionsgefahr!) an der Luft.

Eigenschaften: Wirksames, brisantes Acetylenkupfer soll eine rein rotbraune Farbe haben; je dunkler, schwärzer seine Farbe ist, um so weniger wirksam ist es. Es explodiert lebhaft beim Schlagen und Erhitzen, ferner in Berührung mit Salpetersäure, schwefelsaurer Permanganatlösung oder Brom. Ebenso bewirkt Chlorgas Explosion.

Dipropargyl, $HC{\equiv}C-CH_2 \cdot CH_2-C{\equiv}CH$

Nach einer Vorschrift von H. Erdmann[1]), die sich an eine Methode von Henry anschließt, verfährt man folgendermaßen:

320 g Diallyl-tetrabromid werden fein zerrieben und, mit einem großen Überschuß gepulverten Ätzkalis gemischt, in zwei Portionen aus einer Retorte auf dem Sandbade der Destillation unterworfen. Das Destillat, welches aus Dibromdiallyl und einer kleinen Menge Dipropargyl besteht und ungefähr 146 g wiegt, wird nochmals destilliert. Diese Destillation beginnt bei 80°; die Temperatur steigt allmählich bis 150°, und es macht sich eine Zersetzung der Flüssigkeit bemerkbar. Man führt deshalb die Destillation im Vakuum zu Ende. Bei einem Druck von 40 mm Quecksilber steigt die Siedetemperatur bis auf 135°. Im Rückstand bleibt eine beträchtliche Menge einer harzigen Substanz.

Das als Destillat erhaltene Gemisch von Dipropargyl und Dibromdiallyl wird mit einem großen Überschuß alkoholischen Alkalis in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade 5 Stunden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Flüssigkeit scheidet sich ein braunes Öl ab, welches schwerer ist als Wasser. Dieses Öl, welches ein Gemisch von Dipropargyl und Dibromdallyl ist, wird nun destilliert. Zuerst geht eine Flüssigkeit über, welche leichter als Wasser ist, sodann eine schwerere. Letztere wird wiederholt destilliert, bis sie bei 80° anfängt zu sieden; das von 80—140° Übergehende wird mit der Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist, vereinigt. Aus den vereinigten Substanzen wird, nachdem sie über Chlorcalcium getrocknet sind, durch Fraktionieren das reine Dipropargyl vom Siedepunkt 80—85° erhalten. Das so erhaltene Dipropargyl bringt man durch eine Kältemischung aus Kohlensäure und Äther auf —60°, gießt das Flüssiggebliebene von den Kristallen ab, läßt die Kristalle schmelzen und reinigt sie durch nochmalige Kristallisation bei —20°

Will man aus einem nicht mehr ganz frischen Präparat das noch

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

vorhandene reine Dipropargyl wieder isolieren, so kann man nach Brühl[1]) so verfahren, daß man den Kohlenwasserstoff ohne jegliche Erwärmung im Vakuum unter Einleiten eines langsamen Luftstromes wiederholt destilliert. Wegen der Flüchtigkeit der Substanz im Vakuum muß man dabei ein langes, in eine Kältemischung eingebettetes Schlangenrohr als Kühlrohr verwenden und auch die Vorlage gut kühlen.

Eigenschaften: Intensiv riechende Flüssigkeit, die bei etwa 85° siedet, das spez. Gew. 0,8049 (bei 20°) besitzt und sich sehr rasch (teilweise schon in einigen Stunden) polymerisiert. Aus ammoniakalischer Kupferlösung scheidet sie ein zeisiggelbes amorphes Kupfersalz ($Cu_2C_6H_4 + 2\,H_2O$) ab, das trocken bei 100° verpufft. Mit ammoniakalischer Silberlösung entstehen sehr explosive Fällungen. Jod-Jodkaliumlösung wird entfärbt.

Chlormethyl, CH_3Cl

Monochlormethan; Methylchlorid

I. Zur Darstellung von Chlormethyl löst man nach Groves[2]) 1 Teil wasserfreies Chlorzink in 2 Teilen Methylalkohol, bringt die Lösung in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben, erhitzt zum Sieden und leitet einen kräftigen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein. Das Gaseinleitungsrohr soll dabei bis nahe auf den Boden des Kolbens reichen. Der Methylalkohol wird dabei vollständig in Chlormethyl übergeführt, während seine Verunreinigungen sich in eine schwarze teerige Masse verwandeln. Das aus dem Kühler entweichende Gas wird mit Wasser von Salzsäure und Alkohol befreit, mittels Chlorcalcium getrocknet und in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther verdichtet.

Um ständig einen beliebig zu regulierenden Strom von Chlormethylgas zur Verfügung zu haben, leitet man die Verbindung in Alkohol, welcher reichliche Mengen des Gases löst. Läßt man diese Lösung nachher in Wasser tropfen, so wird das Gas in regelmäßigem Strom wieder abgegeben.

II. Man erwärmt eine konz. Lösung von Natriumchlorid und läßt die äquimolukulare Menge Dimethylsulfat zutropfen, wobei das Methylchlorid entweicht[3]). Der Gasstrom wird mit Chlorcalcium getrocknet; die Kondensation zur Flüssigkeit geschieht wie oben.

Eigenschaften: Farbloses, ätherisch riechendes, mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas. Es läßt sich zu einer bei etwa

[1]) Ber. 25 (1892) 2642.

[2]) Ann. 174 (1874) 378.

[3]) R. F. Weinland und K. Schmid, Ber. 38 (1905) 2327.

—21° siedenden Flüssigkeit verdichten. Erstarrt bei sehr starker Abkühlung zn einer bei —103,6° schmelzenden festen Masse. 1 Vol. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 4 Vol. Chlormethyl; 1 Vol. Alkohol löst 35 Vol.; 1 Vol. Eisessig 40 Vol.

Brommethyl, CH_3Br

Monobrommethan; Methylbromid

I. Für die Darstellung von Brommethyl gibt H. Erdmann[1]) folgende sehr brauchbare Vorschrift:

218 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,835 werden zu 150 ccm Methylalkohol in einer Schale unter kräftigem Umrühren schnell zugegeben. Nach dem Erkalten fügt man, wieder unter sorgfältigem Umrühren, 150 ccm Eiswasser zu und gießt die Mischung zu 200 g Bromkalium, die sich in einem Kolben von 2 Liter Inhalt befinden. Der Kolben wird mit einem dreifach durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr, ein Thermometer und einen mit Rückflußkühler versehenen Vorstoß trägt. Man erwärmt gelinde auf den kleinen Flammen eines Gasofens.

Das gasförmig entwickelte Methylbromid gelangt durch ein an das obere Ende des Kühlers angesetztes, abwärts führendes Rohr in ein mit gebranntem Marmor beschicktes Trockenrohr und wird sodann in einer sorgfältig hergestellten Kältemischung aus Eis und Kochsalz verdichtet.

II. Mit fertiggebildetem Dimethylsulfat kann die Darstellung wie die des Jodmethyls erfolgen.

Eigenschaften: Farbloses, angenehm ätherisch riechendes Gas von brennendem Geschmack. Läßt sich leicht zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten, die bei 4,5° siedet und bei 0° das spez. Gew. 1,732 besitzt.

Jodmethyl, CH_3J

Monojodmethan; Methyljodid

Man läßt am einfachsten nach Weinland und Schmid[2]) zu einer Lösung von 100 g Jodkalium im gleichen Gewicht Wasser unter schwachem Erwärmen 80 g Dimethylsulfat zutropfen. Es destilliert dann nahezu die theoretische Menge Jodmethyl in reinem Zustand ab (79 g statt 85 g).

Eigenschaften: Farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 42,8° siedet und bei 0° das spez. Gew. 2,3346 besitzt. In

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 38 (1905) 2327.

allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol. 1 Vol. Methyljodid löst sich in 125 Vol. Wasser von 15°. Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 100° tritt Umwandlung in Methylalkohol und Jodwasserstoff ein.

Methyljodidchlorid, $CH_3 \cdot JCl_2$

Zur Darstellung von Methyljodidchlorid verfährt man nach Thiele und Peter[1]) folgendermaßen:

0,75 g Chlor, in 16 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden mit 10 ccm trockenem Petroläther vermischt, mit Kohlensäure-Äther-Gemisch gut gekühlt und zu einer ebenso vorgekühlten Lösung von 1,5 g farblosem Jodmethyl in 10 ccm Petroläther gegossen. Es scheidet sich dann Methyljodidchlorid als schwerer Niederschlag aus. Man saugt unter Vermeidung jeder Erwärmung ab, wäscht mit leichtflüchtigem Petroläther und bringt den Niederschlag auf einen vorgekühlten Tonscherben, der in einem mit Kohlensäure gekühlten Becherglas liegt.

Zur Filtration dient zweckmäßig ein mit Kohlensäure-Äther-Gemisch umgebener Vorstoß, in welchem eine kleine Siebplatte und eine Filterscheibe liegen. Durch beide geht von oben herab ein Platindraht, dessen unteres Ende zu einer Kugel zusammengeschmolzen ist, während das obere über den Vorstoß ragt und als Handhabe dient, um Filter und Niederschlag herauszuheben. Auf den Vorstoß setzt man während des Absaugens mittels eines Stopfens einen Trichter, der auf einer Siebplatte eine Schicht fester Kohlensäure enthält, um die eingesaugte Luft zu kühlen und zu trocknen.

Eigenschaften: Pulveriger, ganz schwach gelblicher Niederschlag. In einer Kohlensäure-Äther-Mischung unverändert haltbar. Zersetzt sich sehr rasch bei höherer Temperatur, manchmal unter deutlich hörbarem Knacken, in Chlorjod und Chlormethyl. Zersetzungspunkt —28°.

Methylenbromid, CH_2Br_2

Dibrommethan

Nach Henry[2]) werden 100 g Methylenjodid mit Wasser übergossen und mit 40 ccm Brom versetzt. Unter bedeutender Wärmeentwicklung vollzieht sich die Umsetzung. Das gebildete Bromjod entfernt man durch Waschen mit Kalilauge. Das zurückbleibende Öl wird getrocknet und destilliert.

Ausbeute: 62 g (statt 65 g).

[1]) Ann. 369 (1909) 150.

[2]) Ann. Chim. Phys. (5) 30 (1883) 268.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche, angenehm chloroformartig riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 756 mm bei 98,5° siedet (Quecksilbersäule im Dampf). Spez. Gew. 2,493 bei 0°.

Methylenjodid, CH_2J_2

Dijodmethan

Methylenjodid wird am besten durch Reduktion von Jodoform mittels Natriumarsenitlösung[1]) dargestellt. In Anlehnung an eine Vorschrift in „Organic Synthesis"[2]) erwärmt man 100 g Jodoform mit einer Lösung von 30 g Arsenik in 300 ccm 20proz. Natronlauge bis zum Verschwinden des Jodoforms. Die Temperatur wird dabei zweckmäßig auf 60—65° gehalten, die Flüssigkeit mit einem Rückwerk ständig bewegt. Wenn die Umsetzung beendet ist, destilliert man das Methylenjodid im Wasserdampfstrom ab, trocknet es mit Chlorcalcium und rektifiziert durch Vakuumdestillation. Ausbeute ausgezeichnet.

Eigenschaften: Gelbliche, ölige Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 180—182° mit geringer Zersetzung siedet und bei + 5° das spez. Gew. 3,342 hat. Riecht chloroformartig und schmeckt süß. Erstarrt bei + 2° zu einer blätterig kristallinischen Masse, die bei + 5° schmilzt.

Chloroform, $HCCl_3$

Trichlormethan

Chloroform wird von der chemischen Industrie in großem Maßstab billig fabriziert. Seine präparative Darstellung im kleinen ist unlohnend.

Eigenschaften: Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und süßlichem Geschmack. Es siedet bei 60 bis 62° und besitzt das spez. Gew. 1,485—1,489. Durch Zusatz von 1% Alkohol erhöht sich die Beständigkeit des Chloroforms beträchtlich; außerdem ist für seine Haltbarkeit wesentlich, daß es vor hellem Licht geschützt aufbewahrt wird. In Wasser ist es nur wenig löslich, mit Alkohol, Äther, Fetten und ätherischen Ölen ist es in jedem Verhältnis mischbar, nicht aber mit konzentrierter Schwefelsäure oder Glycerin.

Prüfung[3])

Gehalt an Säure. Man schüttelt 20 ccm Chloroform mit 10 ccm destilliertem Wasser aus. Das Wasser darf Lackmuspapier nicht röten

[1]) Anger, C. r. 145 (1907) 810; 146 (1908) 1282; A. Gutmann, Ber. 52 (1910) 213.

[2]) Verlag J. Wiley & Sons, New York (1932).

[3]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch.

und, auf verdünnte Silbernitratlösung geschichtet, keine Trübung hervorrufen.

Chlor. Beim Schütteln von Chloroform mit Jodzinkstärkelösung darf keine Bläuung eintreten.

Fremde Chlorverbindungen. 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glas mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben.

Phosgen und Fuselöle. Phosgen macht sich durch seinen erstickenden Geruch bemerkbar. Bestes Filtrierpapier, mit Chloroform getränkt, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Bromoform, $CHBr_3$

Tribrommethan

In Anlehnung an eine Vorschrift von Günther[1]) empfiehlt H. Erdmann[2]) folgende Arbeitsweise zur Darstellung von Bromoform:

In einen weithalsigen Kolben, der auf einem Strohkranz in einem auf 50° erwärmten Wasserbade steht, bringt man 60 ccm Aceton und 300 ccm einer 20proz. Sodalösung (berechnet auf wasserhaltiges Salz). Man verschließt den Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork, welcher ein Steigrohr, einen bis unter das Niveau der Flüssigkeit reichenden Hahntrichter mit Tropfenzähler und ein kurzes Glasrohr trägt; letzteres ist mit einem Gummischlauch verbunden, welcher zu einer mit Natronlauge gefüllten Flasche führt und durch einen Quetschhahn abgeschlossen werden kann. Der Hahntrichter wird mit etwa 150 ccm Brom beschickt, welches man allmählich unter Umschütteln in die warme alkalische Flüssigkeit eintropfen läßt, wobei sich bald unter Trübung Bromoform abscheidet. Sobald das Brom von der Lösung nicht mehr entfärbt wird, läßt man gleichzeitig durch das zweite Zulaufrohr konzentrierte Natronlauge eintropfen mit der Vorsicht, daß die Flüssigkeit nie zu stark alkalisch wird. Es läßt sich dies daran kontrollieren, daß beim Abstellen des Natronzulaufs die Flüssigkeit sofort wieder die Farbe des Broms annimmt.

Die Temperatur muß konstant auf 50° gehalten werden. Man wäscht das gebildete Bromoform mit Wasser, entwässert mit Chlorcalcium, schüttelt mit konzentrierter Schwefelsäure und rektifiziert im Kohlensäurestrome.

---

1) Arch. Pharm. (3) 25 (1887) 375.

2) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von süßem, chloroformartigem Geruch, die bei 7,8° erstarrt, sich in reinem Zustand in wenigen Stunden braun färbt und bei 0° das spez. Gew. 2,834 zeigt. Die Verbindung siedet unter Atmosphärendruck bei 150,5°; durch Gegenwart von Wasser wird der Siedepunkt bedeutend heruntergedrückt. Das käufliche Bromoform enthält etwa 4% Alkohol und ist haltbar.

Jodoform, HCJ_3

Trijodmethan

Die präparative Darstellung von Jodoform im Laboratorium ist nicht lohnend.

Eigenschaften: Zitronengelbe, hexagonale, glänzende Kristallblättchen oder säulenförmige Prismen von safranartigem Geruch. Bei 115° schmelzen die Kristalle zu einer braunen Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen zersetzt. Spez. Gew. ca. 2,000. Löslich in 14000 Teilen Wasser von 15°, in 15 Teilen 90proz. Alkohol, in 10 Teilen siedendem Alkohol, in 5,2 Teilen Äther; ferner löslich in Chloroform, Petroläther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Vor direktem Sonnenlicht muß Jodoform geschützt werden.

Prüfung[1])

Man schüttelt 1 g Jodoform mit 10 ccm Wasser eine Minute lang und filtriert. Das Filtrat darf nicht gelb sein (Pikrinsäure); es darf mit Silbernitrat nur eine geringe Trübung geben; es darf mit Bariumnitratlösung keine Trübung geben (Alkalicarbonate; Sulfate).

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4

Tetrabrommethan

Man erhitzt nach Bolas und Groves[2]) 2 Teile Schwefelkohlenstoff, 14 Teile Brom und 3 Teile Jod zusammen in einem geschlossenen Rohr 96 Stunden lang auf 150°, schüttelt das Reaktionsprodukt dann mit einem Überschuß von Natronlauge durch, nimmt mit Äther auf, filtriert die ätherische Lösung und destilliert den Äther ab. Der Rückstand wird zur Entfernung etwa noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffes einige Zeit im Wasserbade auf 100° erhitzt und durch Umkristallisieren aus Alkohol vollständig wieder in farblosen Kristallen erhalten. Ausbeute fast 70% der Theorie.

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch.

[2]) Ann. 156 (1870) 61; ferner Höland, Ann. 240 (1887) 238.

Eigenschaften: Farblose Tafeln, die bei 92—93° schmelzen. Siedepunkt 191°. Sublimiert langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem.

Chloräthyl, $H_3C \cdot CH_2Cl$

Äthylchlorid; Monochloräthan

Zur Darstellung von Chloräthyl im Laboratorium empfiehlt sich eine von Krüger[1]) modifizierte Methode von Grove[2]).

Man übergießt in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 250 g wasserfreies Chlorzink mit 500 ccm 95proz. Alkohol und erhitzt die Lösung auf dem Wasserbade zum Kochen. Durch ein bis nahe zum Boden des Kolbens reichendes Rohr leitet man nun einen lebhaften Strom von Chlorwasserstoffgas, welches man durch Schwefelsäure getrocknet hat, ein. Der Chlorwasserstoff wird sofort vollständig absorbiert. Zunächst wird die alkoholische Lösung, die durch eine weiße Verbindung (Zinkoxychlorid) getrübt war, klar; dann vergeht noch kurze Zeit, bis eine lebhafte Entwicklung von Chloräthyl beginnt. Das Gas passiert zuerst eine an das obere Ende des Rückflußkühlers angeschlossene Waschflasche mit Wasser, wo es von Salzsäure befreit wird, und wird dann in zwei mit je 500 ccm 95proz. Alkohols beschickten Woulffsehen Flaschen, die durch kaltes Wasser abgekühlt sind, aufgefangen. Beim Erwärmen dieser alkoholischen Lösung entweicht Chloräthyl, das nach dem Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure vollkommen rein und trocken ist.

Eigenschaften: Bei tiefer Temperatur wasserhelle Flüssigkeit, die bei 12,5° siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,921 besitzt. Brennt mit grüngesäumter Flamme. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Äther und Chloroform. 100 Teile 95proz. Alkohols lösen bei 21° 48,3 Teile Chloräthyl.

Bromäthyl, $H_3C \cdot CH_2Br$

Äthylbromid; Monobromäthan

Für die Darstellung von Bromäthyl gibt H. Erdmann[3]) folgende bewährte Vorschrift:

Zu 1090 ccm 96proz. Alkohol, der sich in einer flachen Porzellanschale befindet, werden unter Umrühren schnell 1090 ccm gewöhnliche

[1]) J. prakt. Chem. (2) 14 (1876) 195.

[2]) Ann. 174 (1874) 372.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

konz. Schwefelsäure gefügt. Nach dem Erkalten des Gemisches werden, wieder unter sorgfältigem Umrühren, 750 ccm Eiswasser zugegossen. Dieses Gemisch gießt man unter Umschütteln in einen Sechsliterkolben, in welchem sich 1 kg gepulvertes Bromkalium befindet. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr und ein kurzes, zum Kühler führendes Knierohr trägt, und zweckmäßig in ein Öl- oder Chlorcalciumbad gesetzt[1]); der Kühler mündet in einen Vorstoß, welcher senkrecht in ein mit etwas Wasser beschicktes Gefäß taucht. Man leitet nun die Reaktion durch langsames Erhitzen ein; sie verläuft größtenteils zwischen 110—125° Badtemperatur, zum Schluß muß jedoch bis auf 160° erhitzt werden. Das erhaltene Bromäthyl (580 ccm) wird durch einen Scheidetrichter sorgfältig vom Wasser getrennt, in einer Kältemischung abgekühlt und so lange mit konz. Schwefelsäure tropfenweise versetzt, bis sich die Säureschicht als schweres Öl zu Boden setzt. Nun wird wieder im Scheidetrichter getrennt, mit etwas Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade rectifiziert. Es geht fast alles zwischen 38—39° über. Ausbeute: 510 ccm (= 740 g).

Der vorgeschriebene Wasserzusatz ist für das Gelingen der Operation sehr wichtig; unterläßt man ihn, so entweicht der Bromwasserstoff als Gas, bevor er weiter in Reaktion treten kann. Dies hat den weiteren Nachteil zur Folge, daß größere Mengen von Äthyläther als Nebenprodukt auftreten. Ganz läßt sich die Bildung des Äthyläthers nicht vermeiden; das direkt dargestellte Produkt zeigt, wenn die Reakion richtig verlaufen ist, ein spez. Gew. von 1,45. Durch die Behandlung mit konz. Schwefelsäure wird dem Bromäthyl der Äther entzogen; durch die Aufnahme des Äthers leichter geworden, schwimmt die Schwefelsäure anfangs auf dem Bromäthyl, bis eine genügende Säuremenge zugegeben ist.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angenehmem, obstartigem Geruch. Bromäthyl besitzt den Sdp. 37—39,5° und das spez. Gew. 1,47—1,48. (Wird ein niedriges spez. Gew. beobachtet, so enthält das nach obiger Vorschrift gewonnene Produkt Äthyläther.)

Reines Bromäthyl muß neutral reagieren und darf beim Verreiben der Flüssigkeit zwischen den Händen keine Spur eines stechenden oder knoblauchartig riechenden schwer flüchtigen Anteils hinterlassen.

---

[1]) Bei kleineren Mengen kann man auch auf den freien Flammen eines Gasofens erhitzen.

Jodäthyl, $H_3C \cdot CH_2J$

Äthyljodid; Monojodäthan

Eine von Rieth und Beilstein[1]) stammende Methode der Darstellung von Jodäthyl führt man nach H. Erdmann[2]) folgendermaßen aus:

In einem Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt übergießt man 20 g trockenen roten Phosphor mit 120 ccm Alkohol (96proz.) und trägt im Laufe einer Stunde 200 g gepulvertes trockenes Jod in kleinen Portionen unter Umschwenken und Abkühlen durch Eiswasser ein. Nachdem alles Jod eingetragen ist, bedeckt man den Kolben mit einem Uhrglas, schüttelt noch von Zeit zu Zeit um und läßt über Nacht stehen. Dann destilliert man aus dem Wasserbade mit vorgelegtem Kühler ab, schüttelt das übergegangene, durch Jod braunrot gefärbte Jodäthyl im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge gerade so lange, bis es farblos ist, wäscht noch zweimal mit kleinen Mengen Wasser, entwässert mit Chlorcalcium und rectifiziert durch Destillation aus dem Wasserbade, wobei die ganze Menge konstant zwischen 71 und 73° übergehen muß. Ausbeute 210 bis 215 g.

Das Präparat muß vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Jodäthyl, welches durch Stehen am Licht rötlich bis braun geworden ist, läßt sich durch Schütteln mit einem Tropfen Quecksilber oder besser durch Digerieren mit etwas molekularem Silber wieder entfärben.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 72°. Spez. Gew. 1,975 bei 0°.

Äthylenchlorid, $ClH_2C \cdot CH_2Cl$

1,2-Dichloräthan

Die Darstellung des Äthylenchlorids im Laboratorium ist nicht lohnend.

Eigenschaften: Farblose chloroformähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 83,5° (korr.) siedet und das spez. Gew. 1,2606 bei 14,4° besitzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Äthylenbromid, $BrH_2C \cdot CH_2Br$

1,2-Dibromäthan

Nach Gattermann[3]) wird eine frisch bereitete noch warme Mischung von 30 ccm gew. Alkohol (= 25 g) und 90 ccm konz. Schwe-

[1]) Ann. 126 (1863) 250.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[3]) Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers.

felsäure unter Zusatz von 25 g entwässertem Aluminiumsulfat[1]) in einem Rundkolben von etwa 3 Liter Inhalt auf dem Sandbade oder Asbestdrahtnetz allmählich auf 160° erhitzt. Es ist zweckmäßig, einen dreifach durchbohrten Stopfen zu nehmen und in die dritte Bohrung ein Thermometer einzusetzen, das fast bis auf den Boden des Kolbens reicht. Sobald eine lebhafte Entwicklung von Äthylen eingetreten ist, läßt man aus einem Tropftrichter eine Mischung von 150 g gew. Alkohol mit 300 g konz. Schwefelsäure zutropfen, so daß eine gleichmäßige lebhafte Gasentwicklung ohne Schäumen eintritt.

Das Äthylen wird durch eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche und durch eine mit verdünnter Natronlauge gefüllte dreifach tubulierte Sicherheitsflasche geleitet. Das Gas tritt dann in zwei nicht zu enge, wassergekühlte Waschflaschen ein, welche je 25 ccm Brom enthalten, das mit einer 1 ccm hohen Wasserschicht bedeckt ist. Sobald das Brom entfärbt ist, wird das Rohprodukt in einem Scheidetrichter mit Wasser und Natronlauge versetzt, bis es farblos geworden ist und dann mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es mit einem langen Luftkühlrohr rectifiziert.

Beim Arbeiten ist darauf zu achten, daß während der Entwicklung die Natronlauge in dem mittleren Steigrohr etwa 20—30 cm über das innere Niveau steigen muß. Ist dies nicht der Fall, so ist der Apparat undicht.

An Stelle des mit Schwefelsäure bereiteten Äthylens kann natürlich auch solches, das katalytisch aus Äthylalkohol dargestellt ist (s. S. 4), verwendet werden.

Eigenschaften: Farblose, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 130° siedet und bei 11° das spez. Gew. 2,191 besitzt. In der Kälte erstarrt es kristallinisch und schmilzt bei 9,5°.

Äthylenjodid, $JH_2C \cdot CH_2J$

1,2-Dijodäthan

Nach Semenoff[2]) rührt man gepulvertes Jod mit absolutem Alkohol zu einem Brei an und leitet unter fortwährendem Umschütteln Äthylengas in das Gemisch. Von Zeit zu Zeit setzt man der Masse wieder neues Jod zu. Zum Schluß saugt man das Produkt ab, wäscht es mit etwas kaltem Alkohol aus, stellt bei 50—60° eine gesättigte alkoholische Lösung dar und stellt diese im Dunkeln zur Kristallisation auf.

Eigenschaften: Weiße Säulen oder Tafeln, die bei 81—82° schmelzen. Spez. Gew. 2,07. Zersetzt sich ziemlich rasch am Licht.

[1]) Compt. rend 151 (1910) 3921; s. auch E. Erlenmeyer und H. Bunte, Ann. 168 (1873) 64; E. Erlenmeyer, Ann. 192 (1878) 244.

[2]) J. B. 1864, 483; Z. Chem. 1864, 673.

n-Propyljodid, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2J$

1-Jodpropan

Nach Pierre und Puchot[1]) werden in einem Kolben, der ein Aufsatzstück mit schräger Abzweigung und an dieser einen Rückflußkühler trägt, 100 g n-Propylalkohol und 185 g Jod gebracht. Hierzu fügt man unter kurzem Öffnen des auf dem Ansatzstück sitzenden Stopfens 15 g weißen Phosphor in sehr kleinen Portionen. Bei jedesmaligem Zusatz von Phosphor tritt eine lebhafte Reaktion ein, während die Farbe der Flüssigkeit heller wird. Nach dem Eintragen des Phosphors hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geteilt, von denen die untere hauptsächlich aus Propyljodid besteht. Dieses wird mit einem Scheidetrichter getrennt, mit Wasser, dann mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectifiziert. Ausbeute 236 g Rohprodukt (theoretisch 270 g).

Eigenschaften: Süßlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 102,2° (korr.). Spez. Gew. 1,784 bei 0°

Isopropyljodid, $H_3C \cdot CHJ \cdot CH_3$

2-Jodpropan

Nach Markownikoff[2]) verfährt man in folgender Weise: Man bringt in einen Rundkolben, der ein Aufsatzstück mit schräger Abzweigung und an dieser einen Rückflußkühler trägt, 300 g Jod, 200 g Glycerin (spez. Gew. 1,25) mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, und setzt dann nach und nach 55 g weißen Phosphor hinzu. Jedes Stückchen Phosphor reagiert im Anfang sehr stark und bisweilen mit Feuererscheinung. Wenn so ungefähr $^1/_3$ von der angegebenen Quantität des Phosphors bei häufigem Schütteln der Flüssigkeit eingetragen ist, geht alles Jod in die Lösung über und der übrige Teil des Phosphors kann dann in größeren Portionen zugesetzt werden. Die Flüssigkeit erwärmt sich so sehr durch die Reaktion, daß ein durch Jod gefärbtes Gemenge von Isopropyljodid und Jodallyl in die abgekühlte Vorlage übergeht. Zuletzt erhitzt man das rückständige Gemisch so lange, als noch eine ölige Flüssigkeit überdestilliert. Man bringt die sämtlichen Destillate in die etwas abgekühlte Retorte zurück und destilliert von neuem. Dabei sammelt sich das Isopropyljodid in der Vorlage als ganz farbloses Öl, welches, wenn die Reaktion gut geleitet war, nur sehr wenig Jodallyl enthält. Nach dem Waschen mit Wasser und verdünnter Sodalösung und dem Trocknen über Chlorcalcium geht fast die ganze

[1]) Ann. 163 (1872) 270.

[2]) Ann. 138 (1866) 364.

Quantität des derart dargestellten Präparates bei der Destillation bei 89° über. Um das Produkt von den letzten Spuren des beigemengten Jodallyls zu befreien, sättigt man es mit Jodwasserstoff und läßt über Nacht stehen. Dadurch wird das Jodallyl in Isopropyljodid übergeführt. Waschen, Trocknen und Destillieren geschieht dann wieder wie oben.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 89,5° (korr.) und dem spez. Gew. 1,7109 (bei 15°).

Trimethylenbromid, $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$

1,3-Dibrompropan

Die Darstellung von Trimethylenbromid erfolgt nach Erlenmeyer [1]) in folgender Weise: Man sättigt in einem Glas mit gutschließendem Glasstopfen 100 g Bromallyl bei —16 bis —19° mit Bromwasserstoffgas. Nach vollständiger Sättigung wird der Stopfen aufgesetzt und festgebunden oder mittels einer Klammer festgehalten. Nun wird das Glas aus der Kältemischung herausgenommen und im Dunkeln einer Temperatur von 35—40° ausgesetzt. So oft nun von dem Bromwasserstoff soviel in die Verbindung getreten ist, daß der Glasstöpsel beim Lüften der Klammer nicht mehr gehoben, sondern eingezogen wird, sättigt man rasch wieder unter Abkühlung auf —16 bis —19° mit Bromwasserstoff und setzt dann die Flasche wieder im Dunkeln der obengenannten Temperatur aus. Nach 3 Tagen ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt wird dann durch Destillation gereinigt. Ausbeute nahezu theoretisch.

Das zur Verwendung kommende Bromwasserstoffgas soll nach C. F. Roth [2]) nicht getrocknet werden, da es sonst nur äußerst langsam reagiert.

Um im Reaktionsprodukt vorhandenes 1,2-Dibrompropan völlig zu entfernen, verfährt man nach Gustavson [3]) so, daß man das Produkt portionsweise mit Zinkstaub und Alkohol behandelt. Das asym. Dibrompropan wird dabei viel leichter angegriffen. Portionen von je 130 g Trimethylenbromid werden in 95proz. Alkohol gelöst und mit 20 g Zinkstaub versetzt. Sobald das entwickelte Gas verdünnte Permanganatlösung nicht mehr entfärbt, also kein Propylen mehr enthält, sondern nur noch aus Trimetylen besteht, wird die alkoholische Lösung vom Zinkstaub abfiltriert, das Trimethylenbromid mit Wasser ausgefällt, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet.

---

[1]) Ann. 197 (1879) 181.

[2]) Ber. 14 (1881) 1351.

[3]) J. prakt. Chem. 59 (1899) 303.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 165,25° (unter 755 mm Druck). Spez. Gew. bei 0° 2,017. Gibt beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser glatt Trimethylenglykol.

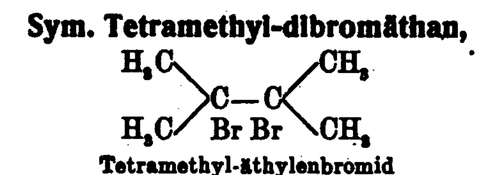
1,2,3-Tribrompropan, $BrH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$

Sym. Tribrompropan; Tribromhydrin

Man läßt nach H. Erdmann[1]) zu 100 g Bromallyl unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Gemisch nach und nach unter Umschütteln aus einem Tropftrichter 50 ccm Brom zufließen. Trotz der niedrigen Temperatur ist die Einwirkung eine sehr lebhafte; jeder Tropfen Brom bringt eine von einem zischenden Geräusch begleitete Reaktion hervor. Das schließlich rotbraun gefärbte Reaktionsprodukt bleibt dann bis zum nächsten Tag stehen; es wird mehrmals mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, dann von der wässerigen Flüssigkeit sorgfältig geschieden und destilliert. Die innerhalb 200—220° aufgefangene noch schwach rot gefärbte Flüssigkeit erstarrt bei längerem Verweilen in einer Kältemischung fast vollständig strahlig kristallinisch. Der feste, farblose Bodensatz wird von der geringen Menge der schwach rot gefärbten Mutterlauge durch Dekantieren getrennt und dann nochmals destilliert, wobei die zuerst übergehenden, immer noch rötlich gefärbten Tropfen entfernt werden. Der beim Siedepunkt des Tribromhydrins überdestillierende Anteil ist vollkommen farblos.

Eigenschaften: Farblose, schwach ätherartig (nicht unangenehm) riechende, neutrale Flüssigkeit, die bei 219—220° siedet und in der Kälte zu farblosen Prismen erstarrt. Spez. Gew. 2,407 (bei 10°).

Sym. Tetramethyl-dibromäthan,



Tetramethyl-äthylenbromid

Nach Thiele[2]) werden 20 g Pinakon (oder 40 g Hydrat) in einem Becherglas geschmolzen und mit 200 ccm bei 0° gesättigter wässeriger Bromwasserstoffsäure übergossen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und scheidet eine Menge Dibromid ab. Man läßt 48 Stunden stehen, saugt das grobkörnig ausgefallene Dibromid ab und wäscht es mit Wasser. Ausbeute 30—32 g. Die Bromwasesrstoffsäure kann nach dem Sättigen von neuem benutzt werden.

Eigenschaften: Lange Nadeln, welche sehr leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol und Benzol löslich sind. Schmp. 169—170°.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. 27 (1894) 455.

Diallyl-tetrabromid, $BrH_2C \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$

1,2,5,6-Tetrabromhexan

Zur Darstellung von Diallyltetrabromid verfährt man nach H. Erdmann[1]) folgendermaßen: Von zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen wird die eine mit 100 g Diallyl, die andere mit 170 ccm Brom beschickt und letztere durch Einstellen in Eis gekühlt. Man saugt nun durch die Apparatur einen langsamen Luftstrom, so daß das verdampfte Diallyl zum Brom geleitet wird, wo sich ein im unreinen Zustand noch öliges Additionsprodukt bildet. Ist das gesamte Diallyl auf diese Weise dem Brom zugeführt, so wird das entstandene Gemisch zunächst durch Erwärmen auf dem Wasserbade, dann durch Stehenlassen über Ätzkalk im Vakuum vom überschüssigen Brom befreit. Das erhaltene Bromierungsprodukt erstarrt beim Stehen über Kalk zu einer festen Kristallmasse, die noch nicht einheitlich ist. Man kristallisiert zur Reinigung wiederholt aus verdünntem Alkohol, schließlich aus Petroläther um und erhält so das reine Diallyltetrabromid vom Schmp. 63°.

Die bei der Reinigung abfallenden alkoholischen Mutterlaugen enthalten eine ölige Verbindung, welche zum gewöhnlichen Diallyltetrabromid stereoisomer ist.

Eigenschaften: Kampferartige, vierseitige Säulen vom Schmp. 63°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in verdünntem Alkohol und in Petroläther. Sdp. 135—140° (unter 8 mm Druck).

Allylbromid, $H_2C{=}CH{-}CH_2Br$

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermaßen: Man beschickt einen Kolben mit 200 ccm Allylalkohol, kühlt mit Eiswasser und läßt unter Umschwenken aus einem Tropftrichter in dünnem Strahl eine erkaltete Mischung von 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser einlaufen. Nach einigen Stunden gießt man die Mischung in einen Kolben von 2 Liter Inhalt, in welchem sich 400 g gepulvertes Bromkalium befinden, unter Umschütteln ein. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork geschlossen, der ein Steigrohr und ein kurzes, zum Kühler führendes Knierohr trägt. Der Kühler mündet in einen Vorstoß, welcher senkrecht in ein mit etwas Wasser gefülltes Gefäß taucht. Die Reaktion wird durch langsames Erhitzen auf den kleinen Flammen eines Gasofens eingeleitet. Zum Schluß destilliert man ab, bis keine im Wasser untersinkenden Öltropfen mehr übergehen. Das erhaltene Allylbromid wird mit verdünnter Kalilauge ge-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

waschen, durch einen Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und durch fraktionierte Destillation aus dem Wasserbade rectifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von angreifendem Geruch, die bei 70—71° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,436 besitzt.

Allyljodid, $H_2C{=}CH - CH_2J$

Für die Darstellung von Allyljodid hat sich folgende Vorschrift von H. Erdmann[1]) bewährt:

In einer trockenen tubulierten Retorte von $^3/_4$—1 Liter Inhalt werden 143 g bei 175° entwässertes Glycerin mit 100 g trockenem gepulvertem Jod gemischt. An den Retortenhals ist ein Kühler mit Vorlage angeschlossen. Um zu ermöglichen, daß die Reaktion unter Ausschluß von Luft abläuft, führt durch den Stopfen, der den Retortentubus verschließt, ein etwa 10 ccm ins Innere der Retorte reichendes Gaszuleitungsrohr, durch welches ständig ein mäßig rascher Strom getrockneten Kohlendioxyds eingeführt wird. Zunächst verdrängt man die Luft völlig aus der Retorte; dann lüftet man von Zeit zu Zeit den Stopfen und wirft — ohne den Kohlendioxydstrom zu unterbrechen — jedesmal ein erbsengroßes, mit Filtrierpapier gut abgepreßtes Stückchen weißen Phosphors in das Reaktionsgemisch. Im ganzen werden unter sorgfältiger Einhaltung dieser Cautelen 33 g Phosphor eingetragen.

Schon die ersten Stückchen Phosphor reagieren gewöhnlich ziemlich heftig. Tritt keine Reaktion ein, so ruft man dieselbe durch vorsichtiges Anwärmen des Gemisches hervor; in der Retorte tritt Feuererscheinung auf, es entwickeln sich gelblichrot gefärbte, unangenehm knoblauchartig riechende Dämpfe, und Jodallyl, gemischt mit Wasser, geht in die Vorlage über. Durch weiteres Eintragen von Phosphor wird ein Fortgang der Reaktion erzielt; falls letztere zu heftig wird, muß man die Temperatur des Gemisches durch Einstellen in kaltes Wasser erniedrigen. Im allgemeinen soll die Reaktion so geleitet werden, daß das entstehende Jodallyl in dem Maße, wie es sich bildet, abdestilliert, weil die Reduktion sonst weiter fortschreitet und viel Isopropyljodid, CH_3-CHJ-CH_3, entsteht. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, von denen die untere das durch etwas freies Jod gelbbraun gefärbte Jodallyl ist. Durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser wird das freie Jod beseitigt. Nachdem das Allyljodid von der wässerigen Flüssigkeit im Scheidetrichter getrennt ist, wird es getrocknet und fraktioniert. Die zwischen 98—102° siedende Fraktion ist ein Präparat, welches Isopropyljodid nur in Spuren enthält.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Die Ausbeute beträgt bei 100 g Jod 100—104 g Allyljodid. Soll das Präparat vollständig frei sein von Isopropyljodid, so schüttelt man es in alkoholischer Lösung mit Quecksilber. Hiedurch entsteht eine in farblosen Blättchen kristallisierende Quecksilberverbindung $CH_2 = CH \cdot CH \cdot HgJ$, welche, durch Kristallisation aus siedendem Alkohol gereinigt, bei der Destillation mit der berechneten Menge Jod und etwas Alkohol nun ganz reines Jodallyl liefert.

Eigenschaften: Farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 101—102° und dem spez. Gew. 1,789 bei 16°.

Tetrajodäthylen, $J_2C{=}CJ_2$, und Dijodacetylen, $J \cdot C{\equiv}C \cdot J$

Nach H. Biltz[1]) reagiert Calciumcarbid mit Jod nach folgenden Gleichungen:

$$CaC_2 + 4J = C_2J_2 + CaJ_2$$
$$CaC_2 + 6J = C_2J_4 + CaJ_2$$

Um die beiden jodierten Kohlenstoffverbindungen in möglichst guter Ausbeute zu erhalten, verfährt man nach Biltz folgendermaßen:

50 g Jod werden unter Erwärmen in einer konz. wässerigen Lösung von 25 g Jodkalium größtenteils gelöst; die Lösung wird in einem kleinen Filtrierstutzen auf etwa 0° abgekühlt. Unter andauerndem Rühren mittels einer Turbine setzt man grob gepulvertes Calciumcarbid in kleinen Portionen zu dieser Flüssigkeit. Alsbald macht sich ein die Schleimhäute heftig reizender, stechender Geruch — herrührend von Dijodacetylen — bemerkbar. Nach kaum einer Viertelstunde ist die Flüssigkeit entfärbt, also kein freies Jod mehr vorhanden.

Wie aus den obigen Reaktionsgleichungen hervorgeht, wird eine reichliche Menge Jod durch den Verlauf der Reaktion an Calcium gebunden; größere Mengen gehen dadurch verloren, daß ein Teil des Carbides mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd und Acetylen umsetzt und das Calciumhydroxyd sich mit dem freien Jod zu Calciumjodid und Calciumjodat verbindet.

Um auch das so gebundene Jod der Reaktion zugänglich zu machen, wird eine warme Lösung von Kaliumjodat in 150 g Wasser zugefügt und nach dem Abkühlen mit Eis eine kleine Menge roher Salzsäure zugefügt, so daß schwach saure Reaktion eintritt und die Masse sich durch etwas in Freiheit gesetztes Jod bräunlich färbt. Jetzt wird wieder etwas Calciumcarbid eingetragen; wenn Entfärbung eingetreten ist, wieder etwas Salzsäure, dann wieder Calciumcarbid usf., bis auf weiteren Zusatz von Salzsäure sich nur noch eine minimale Gelbfärbung zeigt. Die Operation ist in 4—5 Stunden beendet.

[1]) Ber. 30 (1897) 1202.

Die Masse wird nun schwach angesäuert, auf einem großen Saugtrichter scharf abgesaugt und zur Entfernung der Wasserreste mit ein wenig kaltem Alkohol gewaschen. Aus dem Filtrierrückstand wird das Jodkohlenstoffgemisch mit kochendem Äther ausgezogen; nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine graugelbliche Masse. Das Abdestillieren des Äthers ist auf einem Wasserbade bei gelinder Temperatur auszuführen, weil das Reaktionsprodukt bei stärkerem und zu langem Erwärmen Neigung zu momentaner Zersetzung zeigt. Ausbeute 84 g.

Das Rohprodukt ist ein Gemisch von Dijodacetylen und Tetrajodäthylen. Die Trennung gelingt dadurch, daß man das Rohprodukt aus Eisessig umkristallisiert, wobei sich nur Tetrajodäthylen ausscheidet; werden von der Muterlauge etwa zwei Drittel abdestilliert, so kristallisieren aus dem Rückstand noch weitere Mengen aus. Das Dijodacetylen findet sich, da es leicht flüchtig ist, in dem abdestillierten Eisessig. Durch Zusatz von viel Wasser wird es in weißen Flocken, die sich beim Umschütteln zusammenballen, gefällt. Die Flocken werden abfiltriert, durch Abpressen von Feuchtigkeit befreit und aus möglichst wenig Ligroin umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln erhält.

Für die Verarbeitung größerer Mengen empfiehlt sich die Destillation mit Wasser im Vakuum. (Diese Destillation muß unter Druckverminderung ausgeführt werden, weil sonst leicht eine spontane, explosionsartige Zersetzung des Dijodacetylens eintritt.) Etwa 50 g Rohprodukt werden mit 250 ccm Wasser aus einem großen Fraktionierkolben, an dem ein langer Kühler nebst Vorlage angesetzt ist, auf einem Wasserbade unter ca. 100 mm Druck der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge des übergehenden Jodids setzt sich im Rohr des Kühlers in rein weißen Krusten ab, während das Tetrajodäthylen vollkommen zurückbleibt. Zum Umkristallisieren des Tetrajodäthylens dient am besten Toluol; wenn nötig, reinigt man die Lösung durch Kochen mit trockener Tierkohle.

Eigenschaften: Tetrajodäthylen bildet zitronengelbe, seidenglänzende, sehr dünne Blättchen (aus Eisessig), die bei 187—192° schmelzen. Es ist nicht flüchtig und geruchlos. Unter dem Einfluß des Lichtes wird es rasch zersetzt.

Dijodacetylen bildet kleine, farblose Nadeln (aus Ligroin) von widerlichem, stechendem Geruch, die bei 78° schmelzen. Es ist in den üblichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Es ist außerordentlich leicht flüchtig, so daß eine kleine Substanzprobe sich bei gelindem Erwärmen auf dem Waserbade rückstandlos verflüchtigt. Am Licht rötet es sich schwach unter Abscheidung von etwas Jod.

Methylalkohol, $CH_3(OH)$

Holzgeist; Methanol

Methylalkohol wird großtechnisch dargestellt.

Um einen von Beimengungen (Aceton, Allylalkohol usw.) absolut freien Methylalkohol zu gewinnen, geht man nach H. Erdmann[1]) am besten von dem sehr leicht rein zu erhaltenden Benzoesäuremethylester aus (s. dort).

400 g Benzoesäuremethylester werden mit 110 g Natriumhydroxyd und 400 ccm Wasser eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Dann wird der Methylalkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Das Destillat trennt sich nach Zusatz von festem Kaliumkarbonat in zwei Schichten. Man hebt den Methylalkohol ab und destilliert ihn über gebranntem Kalk. Ausbeute 55 g.

Aus dem Destillationsrückstand wird die Benzoesäure durch 300 ccm rohe Salzsäure in der Siedehitze als ein zum Kristallkuchen erstarrendes Öl gefällt, welches nach dem Trocknen sofort wieder zur Darstellung von Methylbenzoat verwendet werden kann.

Eigenschaften: Neutrale Flüssigkeit, welche unter 765 mm Druek bei 65,6—66,2° siedet und bei 20° das spez. Gew. 0,796 besitzt.

Spez. Gew. wässerigen Methylalkohols bei 15,56° (nach Dittmar und Fonysitt):

Gewichts-% Methylalkohol	Spez. Gew. bei 15,56 %	Gewichts-% Methylalkohol	Spez. Gew. bei 15,56 %	Gewichts-% Methylalkohol	Spez. Gew. bei 15,56 %	Gewichts-% Methylalkohol	Spez. Gew. bei 15,55 %
1	0,99799	38	0,94055	68	0,89133	82	0,84521
9	0,99554	40	0,93697	64	0,88906	88	0,84269
4	0,99914	49	0,98385	65	0,88676	84	0,84001
5	0,98893	44	0,99975	66	0,88443	85	0,83738
8	0,98563	45	0,99610	57	0,88208	86	0,88478
10	0,98269	48	0,99937	58	0,87970	87	0,83207
12	0,97962	50	0,91855	59	0,87714	88	0,82988
14	0,97868	51	0,91561	70	0,87487	89	0,82668
16	0,97379	59	0,91465	71	0,87262	90	0,82896
18	0,97039	58	0,91267	79	0,87021	91	0,89123
90	0,96808	54	0,91066	78	0,86779	92	0,81849
99	0,96524	55	0,90863	74	0,86585	93	0,81579
94	0,96988	66	0,90657	75	0,86290	94	0,81298
96	0,95949	57	0,90450	75	0,85042	95	0,81018
98	0,95655	58	0,90939	77	0,86798	95	0,80781
80	0,95355	59	0,90096	78	0,85542	97	0,80448
39	0,96059	60	0,89796	79	0,85290	96	0,80154
34	0,94739	61	0,89680	80	0,85035	99	0,79876
36	0,94899	69	0,89358	81	0,84779	100	0,79689

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate, Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Prüfung

Nicht flüchtiger Rückstand. 50 ccm des Alkohols dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Aceton. 1 ccm mit 10 ccm n-Natronlauge versetzt darf auf Zusatz von einigen Tropfen Jodjodkaliumlösung keine Trübung geben (Aceton).

Aceton, Ameisensäure, Formaldehyd, Allylalkohol usw. Man bringt einige Tropfen Methylalkohol in 10 ccm verdünnte Sodalösung und fügt mit einem Glasstab eine sehr kleine Menge Permanganatlösung hinzu. Es darf nicht sehr rasche Entfärbung eintreten. — 10 ccm Methylalkohol werden mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Bromwasser versetzt. Rasche Entfärbung deutet auf Gegenwart von Allylalkohol.

Äthylalkohol, $H_3C \cdot CH_2(OH)$

Gewöhnlicher Alkohol, Weingeist

Der technische Alkohol enthält neben Wasser noch geringe Mengen Fuselöl. Gleichzeitig mit dem Wasser werden dieselben in folgender Weise entfernt:

Eine Flasche aus Schwarzblech von 5 Liter Inhalt wird mit 1 kg gebranntem Marmor in Stücken unter Zufügung von 20 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat beschickt. Dann füllt man das Gefäß zu drei Vierteln mit käuflichem alsoluten Alkohol an und läßt das Ganze verschlossen eine Woche lang stehen, indem man täglich einmal umschüttelt. Nun setzt man auf die Öffnung der Flasche eine Hempelsche Röhre und destilliert über den Flammen eines Gasofens den Alkohol in nicht zu raschem Tempo ab. Man kondensiert die Dämpfe in einem wirksamen Kühler und fängt das Destillat in einer Flasche auf, die lose mit Watte verschlossen ist. Von dem Destillate kocht man wiederholt 10 ccm mit 1 ccm starker sirnpöser Kalilauge und läßt dann 20 Minuten stehen. Tritt keine Gelbfärbung mehr ein[1], so wird der weiter übergehende Alkohol besonders aufgefangen. Die Destillation wird unterbrochen, wenn sich noch ungefähr 100 ccm Alkohol in der Flasche befinden. Der reine Alkohol ist unter gutem Verschluß, am besten in Kappenflaschen, aufzubewahren, da er sehr hygroskopisch ist.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit, welche unter 760 mm Druck bei 78,4° siedet.

[1] Die Färbung von alkoholischer Kalilauge rührt nur von den Verunreinigungen des Alkohols her.

Prüfung

50 g Alkohol dürfen beim langsamen Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. Prüfung mit Kalilauge siehe oben.

Zur Prüfung darauf, ob Alkohol wasserfrei ist, gieße man 10 ccm desselben auf 1 mg Anthrachinon und etwas Natriumamalgam. Es muß, wenn der Alkohol wasserfrei ist, eine grüne Färbung eintreten, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rote Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheint.

Die elektrische Leitfähigkeit des Alkohols sei nicht größer als $0{,}11 \cdot 10^{-10}$ bis $0{,}3 \cdot 10^{-10}$.

Natriumäthylat, $H_3C \cdot CH_2ONa$

Natriumalkoholat

Zur Darstellung von alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat trägt man in Alkohol, der sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, metallisches Natrium ein, und zwar in Stückchen bis zur Größe eines Markstückes. So lange die Lösung noch verdünnt ist, verläuft die Reaktion unter spontaner Wärmeentwicklung sehr lebhaft; später geht die Lösung langsamer von statten, und es muß auf dem Wasserbade erwärmt werden. Aus der warmen konz. Lösung kristallisiert ein Natriumalkoholat, welches Kristallalkohol enthält ($C_2H_5ONa \cdot 2\,C_2H_5OH$).

Zur Darstellung von alkoholfreiem Natriumäthylat kann man sich einer der folgenden Vorschriften bedienen:

Nach Brühl und Biltz[1]) läßt man Natrium und Alkohol unter Xylol miteinander reagieren. Man bringt zunächst das Natrium in eine sehr fein verteilte Form, was nach Brühl[2]) folgendermaßen ausgeführt wird: In einem Rundkolben wird Natrium unter Xylol bis zum lebhaften Sieden des letzteren erhitzt, der Kolben mit einem Kork verschlossen, mit einem Handtuch umwickelt und heftig geschüttelt. Das Metall verteilt sich dann zu ungemein feinen Kügelchen. Man kann so 50—60 g Natrium bequem und gefahrlos in einer Portion verarbeiten. Der so erhaltene „Natriumstaub" wird, wenn es sich um größere Mengen handelt, in einen geräumigen Rundkolben übergeführt. Man fügt noch trockenes Xylol hinzu, so daß auf je 1 Grammatom (23 g) Natrium etwa ¼ Liter Flüssigkeit vorhanden ist. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Bohrung

[1]) Ber. 24 (1891) 649; 37 (1904) 3066.

[2]) Ber. 35 (1902) 3516.

Gehaltstabelle des Alkohols nach Stampfer):

Spez.Gew. (bei 15°)	Volum-% Alkohol	Volum-% Wasser	Gewichts-% Alkohol	Spez.Gew. (bei 15°)	Volum-% Alkohol	Volum-% Wasser	Gewichts-% Alkohol
1,0000	0	100	0,00	0,9328	51	52,78	43,47
0,9985	1	99,05	0,80	0,9308	52	51,74	44,41
0,9970	2	98,11	1,60	0,9288	53	50,74	45,37
0,9956	3	97,17	2,40	0,9267	54	49,74	46,33
0,9942	4	96,24	3,20	0,9247	55	48,74	47,29
0,9928	5	95,30	4,00	0,9226	56	47,78	48,26
0,9915	6	94,38	4,81	0,9205	57	46,78	49,24
0,9902	7	93,46	5,62	0,9183	58	45,79	50,21
0,9890	8	92,54	6,43	0,9161	59	44,70	51,20
0,9878	9	91,62	7,24	0,9139	60	43,68	52,20
0,9867	10	90,72	8,05	0,9117	61	42,67	53,19
0,9855	11	89,80	8,87	0,9095	62	41,66	54,20
0,9844	12	88,90	9,69	0,9072	63	40,63	55,21
0,9833	13	88,00	10,51	0,9049	64	39,60	56,23
0,9822	14	87,09	11,33	0,9026	65	38,58	57,25
0,9812	15	86,19	12,15	0,9002	66	37,54	58,29
0,9801	16	85,29	12,98	0,8978	67	36,51	59,33
0,9791	17	84,39	13,80	0,8954	68	35,47	60,38
0,9781	18	83,50	14,63	0,8930	69	34,44	61,43
0,9771	19	82,60	15,46	0,8905	70	33,39	62,50
0,9761	20	81,71	16,29	0,8880	71	32,36	63,58
0,9751	21	80,81	17,12	0,8855	72	31,30	64,64
0,9741	22	79,92	17,96	0,8830	73	30,26	65,72
0,9731	23	79,03	18,79	0,8804	74	29,20	66,82
0,9721	24	78,13	19,63	0,8778	75	28,16	67,93
0,9711	25	77,23	20,47	0,8752	76	27,09	69,04
0,9700	26	76,33	21,31	0,8725	77	26,03	70,16
0,9690	27	75,43	22,16	0,8698	78	24,96	71,30
0,9679	28	74,53	23,00	0,8671	79	23,90	72,42
0,9668	29	73,62	23,85	0,8644	80	22,83	73,59
0,9657	30	72,72	24,70	0,8616	81	21,76	74,75
0,9645	31	71,80	25,56	0,8588	82	20,68	75,91
0,9633	32	70,89	26,41	0,8559	83	19,61	77,09
0,9620	33	69,96	27,27	0,8530	84	18,59	78,29
0,9607	34	69,04	28,14	0,8500	85	17,49	79,51
0,9595	35	68,12	29,01	0,8470	86	16,39	80,72
0,9582	36	67,20	29,88	0,8440	87	15,28	81,96
0,9568	37	66,26	30,75	0,8409	88	14,19	83,22
0,9553	38	65,32	31,63	0,8377	89	13,01	84,47
0,9538	39	64,37	32,52	0,8344	90	11,88	85,74
0,9522	40	63,42	33,40	0,8311	91	10,76	87,04
0,9506	41	62,46	34,30	0,8277	92	9,62	88,37
0,9490	42	61,50	35,18	0,8242	93	8,48	89,72
0,9473	43	60,53	36,09	0,8206	94	7,32	91,08
0,9456	44	59,54	37,00	0,8169	95	6,15	92,45
0,9439	45	58,61	37,90	0,8130	96	4,97	93,89
0,9421	46	57,64	38,82	0,8089	97	3,77	95,35
0,9403	47	56,66	39,74	0,8046	98	2,54	96,83
0,9385	48	55,68	40,66	0,8000	99	1,28	98,33
0,9366	49	54,70	41,59	0,7951	100	0,00	100,00
0,9348	50	53,79	42,52				

eine luftdichte Stopfbüchse mit Rührwerk [s. Abb. 1][1]), durch dessen andere Bohrung ein Rückflußkühler mit Natronkalkverschluß und Tropftrichter hindurchgeführt ist.

Man stellt den Kolben in kaltes Wasser, setzt das Rührwerk in lebhaften Gang und läßt die berechnete Menge des Alkohols (1 Mol.: 1 Atom Na), mit etwa dem doppelten Volumen Xylol verdünnt, langsam zutropfen. Nachdem die äußerst heftige Reaktion nachgelassen hat, ist auch schon fast alles Natrium verzehrt. Um die letzten Spuren zum Verschwinden zu bringen, wird unter beständigem Rühren noch einige Zeit erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion, welche nur wenige Stunden in Anspruch nimmt, ist das von Kristallalkohol völlig freie Alkoho-

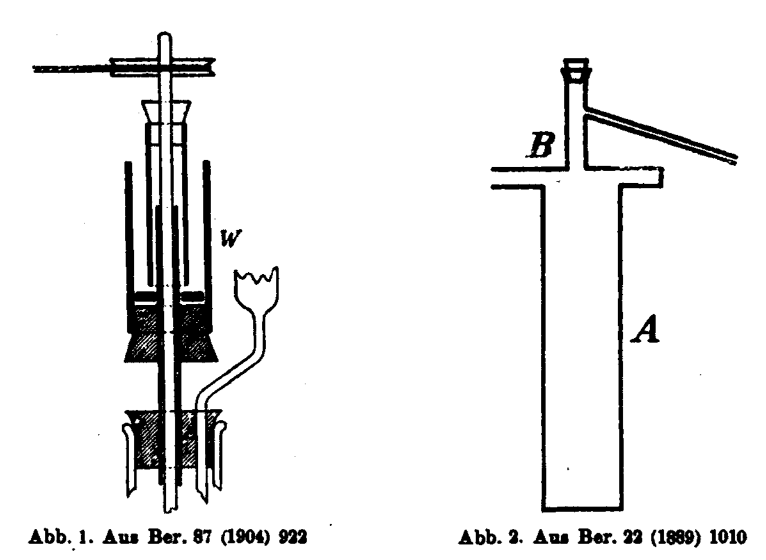


Abb. 1. Aus Ber. 37 (1904) 922 Abb. 2. Aus Ber. 22 (1889) 1010

lat als schneeweiße, flockige Masse in dem Xylol suspendiert. Man kann es, da es am Glase nicht haftet, sehr bequem und restlos in ein anderes Gefäß überführen. Durch Absaugen auf der Pumpe erhält man es in Form einer konsistenten, mit Xylol durchtränkten Paste.

Zur Darstellung größerer Mengen alkoholfreien Natriumäthylates eignet sich folgendes Verfahren von Claisen[2]): Man benutzt zum Entfernen des Kristallalkohols einen Kupferzylinder A von der aus der Abb. 2 ersichtlichen Form, welcher einige Liter faßt und in ein entsprechend geformtes Ölbad eingesenkt und darin erhitzt wird. Derselbe kann durch eine Asbestzwischenlage und Schrauben mit einem Deckel (B) verbunden werden, an welchem einerseits ein Rohr zum Eingießen der Natriumäthylatlösung und zum nachherigen Überleiten von Wasser-

[1]) Der Luftabschluß wird hergestellt, indem man in das Rohr W Öl oder Quecksilber gießt.

[2]) Ber. 22 (1889) 1010.

stoff, andererseits ein Abzugsrohr für den abdestillierenden Alkohol angelötet ist. Das Auflösen des Natriums geschieht in einem mit Rückflußkühler versehenen Glaskolben, in welchen auch der aus dem Kupferapparat abdestillierende Alkohol zur erneuten Auflösung von Natrium immer wieder zurückgegossen wird. Diese neue Lösung wird immer wieder in den Kupferapparat nachgefüllt usf., bis dieser mit Natriumäthylat angefüllt ist. Die Temperatur des Ölbades wird schließlich auf 200° gesteigert, bis kein Alkohol mehr abdestilliert. Das erhaltene Natriumäthylat wird gleich nach der Darstellung in einem heißen Eisenmörser zerstampft und rasch durch ein feines Sieb geschlagen. Wird es nicht sofort weiter verarbeitet, so muß es in zugeschmolzenen Glaskolben aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Kristallalkohol enthaltendes Natriumäthylat ($C_2H_5ONa \cdot 2\,C_2H_5OH$) bildet farblose durchsichtige Kristalle, das alkoholfreie Präparat ist ein sehr hygroskopisches, amorphes, gelblichweißes Pulver. Wird von Wasser sofort zersetzt. Beim Stehen an der Luft rötet sich die alkoholische Lösung infolge langsamer Oxydation.

Tertiärer Butylalkohol,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}$$

Trimethylkarbinol

Man läßt nach der Methode von Grignard 1 Volumen Jodmethyl zu der berechneten Menge Magnesiumspäne (1 Mol. Jodmethyl — 1 Atom Magnesium), die sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben unter 4 Vol. absolut trockenem Äther befinden, allmählich eintropfen, so daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird, wobei es sich empfiehlt, zur Einleitung der Reaktion zunächst ein Körnchen Jod zu dem Magnesium zu fügen. Ist alles Jodmethyl zugegeben, so fördert man die Auflösung des Metalles noch durch Erwärmen auf dem Wasserbade. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten und 1 Mol. trockenes Aceton, vermischt mit dem gleichen Volumen Äther, allmählich durch den Tropftrichter zulaufen und erhitzt noch $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler zum Sieden. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von Eis zersetzt, mittels verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und der leicht flüchtige Anteil der Flüssigkeit abdestilliert. Das Destillat wird mit viel fester Pottasche versetzt, wobei sich der Tertiärbutylalkohol abscheidet. Er wird nach längerem Digerieren mit frisch geglühter Pottasche durch sorgfältige Fraktionierung gereinigt.

Eigenschaften: Rhombische Tafeln oder Prismen vom Schmp. 25°. Die Verbindung siedet bei 82,94° (korr.) und besitzt bei 37° das spez. Gew. 0,7792.

Mit Wasser entsteht ein Hydrat der Zusammensetzung $[C_4H_9OH]_2 \cdot H_2O$, welches flüssig ist und bei 80° siedet.

Tertiärer Amylalkohol,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C(OH)-CH_2CH_3$$

Amylenhydrat

Tertiärer Amylalkohol läßt sich durch Grignardsche Synthese in derselben Weise aus Äthylmagnesiumjodid und Aceton gewinnen, wie der tertiäre Butylalkohol aus Aceton und Methylmagnesiumjodid.

Ein anderer Weg zum tertiären Amylalkohol geht vom technischen Amylen aus, dessen Hauptbestandteil, das Trimethyläthylen, von mäßig konz. Schwefelsäure unter Bildung von saurem Amylester der Schwefelsäure leicht aufgelöst wird. Nachträgliche Verseifung führt dann zum tertiären Amylalkohol:

$$(CH_3)_2C{=}CH\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2\underset{OSO_3H}{C}-CH_2\cdot CH_3 \rightarrow (CH_3)_2\underset{OH}{C}\cdot CH_2\cdot CH_3$$

Das Verfahren wird nach R. Adams[1]) in folgender Weise ausgeführt: Man fügt zu 0,5 kg zerstoßenem Eis in einem 5 l fassenden Rundkolben 0,5 l konz. Schwefelsäure, kühlt die Mischung auf 0° ab und läßt unter lebhaftem Rühren (mit einem mechanischen Rührwerk) 0,5 l Amylen aus einem Tropftrichter zufließen. Das Rühren wird noch eine Stunde fortgesetzt, die entstandene Lösung dann vom ungelöst gebliebenen Anteil des Amylens mittels Scheidetrichter getrennt und zu einer Mischung von 2 kg zerstoßenem Eis und Wasser gefügt. Nunmehr läßt man eine konz. Lösung von 720 g Natriumhydroxyd allmählich zufließen. Die Flüssigkeit wird sodann soweit abdestilliert, bis eine Probe des Destillats bei Zusatz von Kaliumcarbonat (als aussalzendem Mittel) keine Trübung durch Ausscheidung des Alkohols mehr zeigt. Dieser Punkt ist rasch erreicht, da der tertiäre Amylalkohol sehr flüchtig ist und rasch übergeht. Dann wird der Alkohol aus dem gesamten Destillat mittels Kaliumkarbonat ausgesalzen und mit diesem Salz auch getrocknet. Der bei der fraktionierten Destillation zwischen 100 und 103° siedende Anteil ist reiner tertiärer Amylalkohol. Die Ausbeute schwankt je nach der Qualität des verwendeten Amylens; ist dieses aus Gärungsamylalkohol mittels Schwefelsäure dargestellt, so kann die Ausbeute 90% der Theorie (und mehr) betragen.

Eigenschaften: Amylenhydrat ist eine farblose, bei 102,5° siedende Flüssigkeit, die sich in 8 Teilen Wasser löst.

[1]) J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1955.

Cyclopentanol,

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} \!\!\!> C <\!\! \begin{array}{l} H \\ OH \end{array}$$

Pentamethenylalkohol

Cyclopentanol wird nach einer Methode von Wislicenus und Hentzschel[1]) leicht durch Reduktion von Cyclopentanon mit nascierendem Wasserstoff erhalten. Man mischt das Keton mit einem ihm gleichen Volumen Äther, gießt diese Lösung in einen mit Rückflußkühler verbundenen Kolben auf ein gleiches Volumen Wasser und trägt nach und nach Natrium in kleinen Stücken ein, bis man von letzterem die dem angewandten Keton gleiche Gewichtsmenge zugesetzt hat. Sobald die einzelnen Metallstückchen aufgelöst sind, schüttelt man vor neuem Zusatz gut durch, um den Äther wieder möglichst mit Wasser zu sättigen. Die ätherische Schicht wird schließlich von der darüberbefindlichen Lauge getrennt und mit entwässerter Pottasche getrocknet. Dann wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Rektifikation unterworfen. Die Hauptmenge geht von 135—145° über. Aus dem zwischen 145° und 230° übergehenden Nachlauf kann durch Wiederholung der Destillation noch ziemlich viel von der niedriger siedenden Flüssigkeit isoliert werden. Die den Alkohol enthaltenden Hauptfraktionen sind um so größer, je sorgfältiger man während der Einwirkung des Natriums die Ätherschicht mit Wasser gesättigt hält. Ohne Schwierigkeit gelingt es, aus den zwischen 135° und 145° übergehenden Anteilen in nur wenig geringerer Menge reines Cyclopentanol als ein farbloses, bei 139° konstant siedendes Öl herauszufraktionieren.

Eigenschaften: Farbloses, in Wasser sehr wenig lösliches Öl, das eigentümlich, dem Amylalkohol ähnlich, riecht. Spez. Gew. bei 21,5° 0,9395; Sdp. 139°. Wird durch erwärmte verdünnte Salpetersäure heftig oxydiert und in Glutarsäure neben wenig Bernsteinsäure umgewandelt.

Allylalkohol, $H_2C{=}CH{-}CH_2OH$

Propenol

Zur Darstellung von Allylalkohol eignet sich eine Methode von Tollens[2]), nach welcher man Glycerin mit Oxalsäure erhitzt. Da ganz reine Oxalsäure ziemlich teuer ist, verwendet man gewöhnliches Handelspräparat und macht einen Zusatz von Salmiak. Reagiert bei einem in kleinem Maßstab angestellten Vorversuch die nach dem Erhitzen

[1]) Ann. 275 (1893) 322.

[2]) Ann. 156 (1870) 148.

auf 260° hinterbleibende Flüssigkeit alkalisch, so war zu wenig Salmiak zugesetzt; bräunt sich das Glycerin stark beim Erhitzen, so ist zu viel Salmiak vorhanden.

2 kg käufliches Glycerin werden mit ½ kg gewöhnlicher (aber ziemlich aschefreier) Oxalsäure unter Zusatz von 6 g Chlorammonium in einem schräg stehenden, 4—5 l fassenden Rundkolben mit eingesenktem Thermometer auf den Flammen eines Gasofens erhitzt. Die entweichenden Dämpfe kondensieren sich in einer Vorlage, an die sich noch ein Rückflußkühler anschließen muß. Die aus dem Kühler entweichenden, die Schleimhäute stark reizenden Gase leitet man zweckmäßig ins Freie oder in die untere Öffnung eines Bunsenbrenners. Bis 195° geht nur etwas Ameisensäure über. Man entfernt diesen Vorlauf und erhitzt dann weiter, bis die Temperatur auf 240° gestiegen ist. Nun wird dem aus Glycerin bestehenden Rückstand wieder eine entsprechende Menge Oxalsäure zugesetzt und das Gemenge abermals destilliert. Man kann die Zugabe von Oxalsäure in immer kleiner werdenden Portionen so oft wiederholen, als noch ein namhafter Glycerinrückstand vorhanden ist. Bei den weiteren Destillationen darf man die Temperatur bis 260° steigen lassen, nur bei der ersten ist dies nicht empfehlenswert, da sonst bei Zusatz einer neuen Portion Oxalsäure starkes Schäumen eintritt.

Die Destillate werden rektifiziert. Aus dem bis 105° übergehenden Anteil wird der Allylalkohol durch reichlichen Zusatz von festem Kaliumkarbonat abgeschieden. Das von der schweren Pottaschelösung getrennte Öl läßt man über Nacht mit 30 g gepulvertem Ätzkali in Berührung, entwässert es schließlich noch durch längere Digestion mit frisch gebranntem Kalk (aus Marmor) und destilliert. Ausbeute 300 g reiner Allylalkohol.

Eigenschaften: Farblose, stechend riechende, sehr hygroskopische Flüssigkeit, die bei 95—96°, wenn wasserfrei, bei 90—92°, wenn wasserhaltig, siedet. Spez. Gew. 0,857 (bei 15°).

Geraniol,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2(OH)$$

Das Geraniumöl enthält bis zu 92% Geraniol, welches durch fraktionierte Destillation isoliert werden kann.

500 g Geraniumöl werden aus einer Retorte, durch deren Tubus ein Thermometer führt, im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 17 mm Druck geht bis 120,5° ein Teil über, welcher

deutlich sauer reagiert und äußerst unangenehm riecht. Die Fraktion von 120,5—122,5° wird gesondert aufgefangen. Sie besteht aus reinem Geraniol. Als Rückstand bleibt ein dunkelbraunes Öl.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 17 mm Druck zwischen 120,5° und 122,5° siedet. Unlöslich in Wasser; mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Spez. Gew. 0,8851 (bei 15°).

Glykolchlorhydrin,

$$\begin{array}{c} H_2C-Cl \\ | \\ H_2C-OH \end{array}$$

Äthylenchlorhydrin, Monochloräthylalkohol

Man erhitzt nach H. Erdmann[1]) 100 g reines Glykol mit 250 g Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2, in einem Kolben am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verbunden ist, auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Nach 3—4 Tagen ist die Reaktion vollendet. Man verdünnt den Kolbeninhalt mit Äther, gießt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und schüttelt die ätherische Lösung kurze Zeit mit feuchtem Kaliumkarbonat. Dann trocknet man die Flüssigkeit mit geglühtem Kaliumkarbonat, destilliert den Äther ab und rektifiziert den Rückstand. Das Chlorhydrin geht dabei größtenteils bei 128° über. Ausbeute 100 g reines Chlorhydrin.

Bei einem rationelleren, von M. Gomberg[2]) ausgearbeiteten Verfahren wird der Umstand benützt, daß freies Chlor mit Wasser die Gleichgewichtsreaktion eingeht:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$$

Da sich die unterchlorige Säure rascher an Äthylen anlagert als das Chlor, ist es möglich, Äthylenchlorhydrin mit guten Ausbeuten durch gleichzeitiges Einleiten von Äthylen und Chlor in Wasser darzustellen.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht in folgender Weise: Man bringt 1—3 Liter Wasser in ein Gefäß, auf dessen weitem Hals ein vierfach durchbohrter Stopfen sitzt. Durch eine der Bohrungen ist ein Glasrohr gesteckt zum Einleiten des Äthylens, durch die zweite ein solches für das Chlor; mit Hilfe der dritten ist ein wirksamer Rührer (mit Quecksilberverschluß) angebracht; die vierte Bohrung trägt ein Gasableitungsrohr, an das eine Vorlage angeschlossen ist, so daß sich kontrollieren läßt, ob ein Teil des Gases unverbraucht entweicht und ob

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) J. Am. Chem. Soc. 41 (1919) 1414.

dies Äthylen oder Chlor ist. Man reguliert die Gaszuleitungen so, daß fast kein Gas unverbraucht bleibt und das Äthylen gerade in genügend großem Überschuß vorhanden ist, um die wässerige Flüssigkeit farblos zu halten.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase zugeführt werden können, ist sehr abhängig von der Wirksamkeit des Rührwerks. Zu Beginn des Versuchs lassen sich bei gutem Rühren 20—25 l Gas in der Stunde einleiten, wobei die Temperatur auf 10—12° gehalten wird. Aber später geht die Reaktionsgeschwindigkeit zurück. Solange die Konzentration der Chlorhydrinlösung unter 5% bleibt, bildet sich fast kein Äthylenchlorid. Oberhalb einer Konzentration von 8% geht die Reaktionsgeschwindigkeit merklich zurück; es lassen sich aber Konzentrationen von 14—15% Chlorhydrin erreichen, allerdings nur unter Verlust von viel Äthylen, da dann die Bildung von Äthylenchlorid wesentlich zunimmt.

Für die Isolierung des Chlorhydrins ist es nicht notwendig, die gebildete Salzsäure zu neutralisieren. Da das Chlorhydrin in allen Mengenverhältnissen mit Wasser mischbar und von ihm auch nicht durch Destillation abgetrennt werden kann, empfiehlt es sich, die Lösung folgendermaßen zu behandeln: Man sättigt die Flüssigkeit bei 32° mit trockenem Natriumsulfat und kühlt sie dann, ohne sie zu erschüttern ab. Läßt man dann einen Kristall von Natriumsulfat in die übersättigte Lösung fallen, so scheidet sich das wasserhaltige Natriumsulfat als eine Kristallmasse so ab, daß die ölige obere Schicht abdekantiert werden kann. Durch Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat und Rektifikation wird dann das Chlorhydrin in reinem Zustand erhalten.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche bei 128° siedet und bei 8° das spez. Gew. 1,24 besitzt. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Wird von Kalilauge unter Entwicklung von Äthylenoxyd zersetzt.

Glykoljodhydrin

$$\begin{array}{c} H_2C{-}J \\ | \\ H_2C{-}OH \end{array}$$

Äthylenjodhydrin, Jodäthylalkohol

Das Glykoljodhydrin erhält man nach A. Butlerow und M. Ossokin[1]), indem man das Chlorhydrin mit einem großen Überschuß von fein gepulvertem Jodkalium zu einem dicken Magma mischt und die Mischung etwa 24 Stunden lang in einem mit absteigendem Kühler versehenen Kolben oder in einer zugeschmolzenen Glasröhre

[1]) Ann. 144 (1867) 42.

im Wasserbade erhitzt. Hiebei findet eine reichliche Bildung von Kaliumchlorid statt. Nach beendeter Zersetzung wird zur Mischung ein zum vollständigen Auflösen der Salze gerade hinreichendes Quantum von Wasser vorsichtig zugesetzt, wobei das Produkt sich als schweres, ölförmiges, von freiem Jod schwarzgefärbtes Liquidum ausscheidet. Nachdem dasselbe durch Schütteln mit einer konz. Lösung von kohlensaurem Kali oder zweifach schwefligsaurem Alkali entfärbt und durch längeres Stehen über wasserfreiem Glaubersalz in einem gewissen Grade entwässert ist, muß es im luftleeren Raume destilliert werden. Hierbei geht zuerst ziemlich viel Wasser und etwas Jodhydrin über, später kommt reines Jodhydrin, dessen erste Portionen beinahe farblos, dessen folgende aber mehr oder weniger von freiem Jod gefärbt sind; Salze, die vorher in nicht unbeträchtlicher Menge im Jodhydrin gelöst waren, bleiben im Rückstande.

Eigenschaften: Das Glykoljodhydrin ist eine sehr schwere, nicht unzersetzt flüchtige ölförmige Substanz, die in Wasser ziemlich löslich ist und aus der Lösung durch Pottasche fast vollständig ausgeschieden wird; es besitzt einen besonders an Methylenjodid erinnernden Geruoh und einen brennend süßen Geschmack.

Epichlorhydrin,

$$\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{CH_2}} \cdot CH \cdot CH_2 \quad (CH \text{ und } CH_2 \text{ über } O \text{ verbunden})$$

Die Darstellung von Epichlorhydrin besteht darin, daß man Glycerin in sein Dichlorhydrin überführt und dieses mittels Lauge in Epichlorhydrin verwandelt:

$$\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2} \rightarrow \underset{Cl}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{Cl}{CH_2} \rightarrow \underset{Cl}{CH_2}-CH-CH_2 \ (CH, CH_2 \text{ über } O)$$

200 g Glycerin[1]) werden unter dem Abzug in offener Schale durch Erhitzen bis auf 170° entwässert und dann in einem gleichen Volumen Eisessig gelöst. Hierauf leitet man einen lebhaften Strom von trockener Chlorwasserstoffsäure ein, und zwar zunächst bei Zimmertemperatur bis zur vollkommenen Sättigung, alsdann noch 6 Stunden bei Wasserbadtemperatur.

Das Reaktionsgemisch bleibt nun 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird dann unter Anwendung eines Kugelaufsatzes destil-

[1]) S. auch Henle, Anleit. f. d. org. Prakt., Akad. Verlagsanst. und Ann. Suppl. 1 (1861) 218.

liert. Was unterhalb 110° übergeht, ist ein Gemisch von Salzsäure und Essigsäure. Der zwischen 110° und 160° folgende Anteil (Fraktion A) besteht hauptsächlich aus Essigsäure, enthält aber auch einiges Dichlorhydrin. Die Hauptmenge des Dichlorhydrins befindet sich zusammen mit etwas Acetyldichlorhydrin in dem zwischen 160° und 220° übergehenden Flüssigkeitsgemisch (Fraktion B). Fraktion A wird mit Wasser versetzt, wodurch ein Öl zur Ausscheidung kommt, das abgetrennt und mit Fraktion B vereinigt wird. Man erhält so ein Rohprodukt von etwa 240 g Gewicht. Dieses Rohprodukt wird unter Schütteln und Kühlen allmählich mit einer erkalteten Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 220 ccm Wasser vereinigt, worauf man das gebildete Epichlorhydrin sofort mehrmals mit Äther auszieht, die Ätherlösung mit Natriumsulfat trocknet und nach Entfernung des Äthers fraktioniert. Durch mehrfache Fraktionierung erhält man ein bei 170° konstant siedendes Produkt. Die zwischen 130° und 170° übergegangenen Vorläufe enthalten noch eine beträchtliche Menge Acetyldichlorhydrin und werden deshalb erneut mit Kalilauge (wie oben) behandelt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, Sdp. 117°. Spez. Gew. 1,2040 bei 0°, 1,1633 bei 50°. Unlöslich in Wasser. Es ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Glycidverbindungen.

α-Monochlorhydrin,

$$\begin{array}{ccc} CH_2 \cdot & CH \cdot & CH_2 \\ | & | & | \\ OH & OH & Cl \end{array}$$

Die Darstellung erfolgt nach L. Smith[1]) auf folgende Weise:

In einem Rundkolben löst man in 92 g durch Erhitzen bis auf 170° gut entwässertem Glycerin 1,84 g Bernsteinsäure unter gelindem Erwärmen auf. Die Lösung wird abgekühlt und der Kolben mit Rückflußkühler, der ein Chlorcalciumrohr trägt, und Gaszuleitungsrohr versehen. Nun leitet man 8 Stunden lang einen Strom von Chlorwasserstoff ein, wobei die Reaktionswärme genügt um die Temperatur auf 60—80° zu halten. Das Reaktionsgemenge läßt man über Nacht stehen und unterzieht es dann einer Vakuumdestillation. Sdp. 113,5° bei 10,5 mm, 129° bei 22 mm. Die Methode hat vor anderen den Vorzug, daß das erhaltene Produkt nur etwa 1% β-Monochlorhydrin enthält.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche in jedem Verhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar ist. Noch schärfer als am Siedepunkt läßt sich die Reinheit des Präparates am spez. Gew. ($D_{20} = 1,3215$) erkennen

[1]) Z. physik. Chem 94 (1920) 701.

α, β-Dibrompropylalkohol, $BrH_2C \cdot CHBr \cdot CH_2OH$

Dibrompropylalkohol erhält man durch Bromieren von Allylalkohol am besten nach folgender Methode von Biilmann[1]):

Man läßt zunächst Bromdämpfe auf den Allylalkohol einwirken, indem man das Brom in eine bis 40° erwärmte Gaswaschflasche bringt, Luft hindurchsaugt und die so mit Brom beladene Luft durch Allylalkohol führt, der sich in einem Fraktionierkolben befindet und mit Eiswasser gut gekühlt ist. Wenn im Ansatzrohr des Fraktionierkolbens rötlichgelbe Tropfen auftreten, wird das Durchleiten der bromhaltigen Luft eingestellt und der Allylalkohol, der nun schon durch den gebildeten Dibrompropylalkohol verdünnt ist, tropfenweise mit flüssigem Brom versetzt, bis er eine deutlich rote Farbe hat. Diese Färbung wird dann durch Zusatz von einigen Tropfen Allylalkohol wieder zum Verschwinden gebracht. Die Flüssigkeit wird nun sogleich im Vakuum bei 18—25 mm Druck destilliert, wobei man die Temperatur des Bades auf 168 bis 180° hält, um rasche Destillation zu erreichen. Die Hauptfraktion geht bei 110—125° über. Aus ihr wird durch erneute Vakuumdestillation reiner Dibrompropylalkohol erhalten. Ausbeute: Aus 58 g Allylalkohol 139 g Dibrompropylalkohol.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 17 mm Druck bei 118° siedet. Spez. Gew. 2,1682 (bei 0°).

Sym. Dichlor-isopropylalkohol, $ClH_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$

Sym. Dichlorhydrin.

Für die Ausführung einer von Carius[2]) herrührenden Methode zur Darstellung von Dichlor-isopropylalkohol geben Claus[3]) und H. Erdmann[4]) folgende Vorschrift:

I. Aus Glycerin

Zu 200 g bei 180° entwässertem Glycerin, das sich in einer tubulierten, mit Rückflußkühler versehenen Retorte von 1 Liter Inhalt befindet, läßt man allmählich in kleinen Portionen aus einem Hahntrichter 500 g Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2[5]), unter häufigem Umschütteln des Retorteninhaltes zufließen und unterstützt die Einwirkung durch Erwärmen im Kochsalzbade. Die Flüssigkeit färbt sich dabei milchig gelb

[1]) Monatsh. (2) 81 (1900) 216.
[2]) Ann. 122 (1862) 73.
[3]) Ann. 168 (1873) 43.
[4]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[5]) Handb. d. präp. Chem. I. Teil, III. Aufl., S. 97.

durch Abscheidung von Schwefel. Sobald die Entwicklung der anfangs in reichlicher Menge auftretenden Salzsäuredämpfe nahezu aufgehört hat, entfernt man den Kühler und setzt das Erhitzen zur völligen Verjagung der schwefligen Säure und der Chlorwasserstoffsäure noch einige Zeit fort. Man läßt dann erkalten und fügt zur breiartig erstarrten Masse das doppelte bis dreifache Volumen Äther, filtriert, destilliert aus dem Wasserbade den Äther ab und unterwirft die zurückbleibende Masse der Destillation über freiem Feuer. Zwischen 170 und 180° geht das noch schwach gelb gefärbte Dichlorhydrin über. Nach zwei- bis dreimaliger Destillation ist es farblos und rein. Die höher siedenden Fraktionen bestehen aus schwefelhaltigen Produkten, im Destillationsrückstand hinterbleibt eine dicke, teerartige Masse. Ausbeute: 170 bis 180 g Reinprodukt.

II. Aus Epichlorhydrin

Nach H. Hübner und K. Müller[1]) läßt man allmählich konz. Salzsäure zu Epichlorhydrin zutropfen und leitet hierauf unter Kühlung Chlorwasserstoff ein. Zur Vollendung der Einwirkung wird nun einige Zeit gelinde erwärmt. Hierauf wird durch Zugabe von Kochsalz das gebildete Dichlorydrin abgeschieden, von der Salzlösung getrennt und nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat fraktioniert. Der Dichlorisopropylalkohol geht bei 174—176° über. Nach wiederholter Fraktionierung erhält man ein bei 175,5—176° konstant siedendes Produkt.

Nach L. Smith[2]) gibt folgendes abgeändertes Verfahren gute Ausbeute:

$2^1/_2$ Volumen konz. Salzsäure werden mit kaltem Wasser gekühlt und langsam mit 1 Volumen Epichlorhydrin versetzt. Nach einer Viertelstunde wird mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat und Abtreiben des Äthers rektifiziert wie oben. Aus Epichlorhydrin erhält man nach diesem Verfahren etwa die gleiche Gewichtsmenge Dichlorisopropylalkohol.

Eigenschaften: Farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 176—177° siedet und bei 19° das spez. Gew. 1,367 besitzt.

Glykol, $(HO)H_2C \cdot CH_2(OH)$

Äthylenglykol

Zur Darstellung von Glykol verfährt man nach Zeller und Hüfner[3]) so, daß man 188 g Äthylenbromid und 138 g trockenes Kalium-

[1]) Ann. 159 (1871) 176.

[2]) Z. physik. Chem. 92 (1918) 737.

[3]) J. prakt. Chem. (2) 11 (1875) 229.

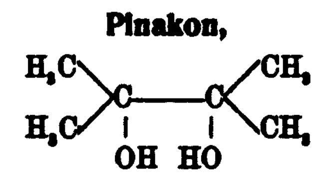
karbonat mit 1 Liter Wasser am Rückflußkühler kocht, bis alles in Lösung gegangen ist (1—2 Tage). Dann dampft man die Flüssigkeit in einer Schale im Wasserbade ein, bis sich reichliche Salzmassen auszuscheiden beginnen. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wird die breiige Masse wiederholt mit Alkohol gründlich ausgezogen, wobei das Glykol in Lösung geht. Die alkoholische Flüssigkeit wird nun aus einem Ölbad destilliert, bis nur noch eine trockene, in der Regel etwas gebräunte Salzmasse zurückbleibt. Das Thermometer darf dabei bis auf 250° steigen.

Das Destillat wird fraktioniert, wobei der bis 110° übergehende Anteil beseitigt wird. Die zwischen 110° und 180° übergehende Flüssigkeit wird noch einmal eingeengt und der höher siedende Anteil derselben mit der zwischen 180° und 210° destillierenden Fraktion vereinigt. Durch erneute fraktionierte Destillation erhält man dann das bei 190—200° siedende Glykol.

Ausbeute: Durchschnittlich 33 g (53% der Theorie).

Eigenschaften: Süßschmeckende, ölige Flüssigkeit, welche bei 197° siedet. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser. Wenig löslich in Äther; 100 Teile Äther lösen 1,1 Teil Glykol.

Pinakon,



Sym. Tetramethyl-glykol, Tetramethyläthylenglykol

Die klassische Methode der Pinakondarstellung durch Reduktion von Aceton mittels Natrium in Gegenwart von Pottaschelösung oder Kalilauge liefert geringe Ausbeuten. Wie A. F. Holleman[1]) gefunden hat, ist das Ergebnis viel besser, wenn man Aceton mittels Magnesiumamalgam reduziert. Dies geschieht zweckmäßig in folgender Weise[2]):

In einem 5 l-Kolben, der einen sehr wirksamen, mit Chlorcalciumröhre versehenen Rückflußkühler und einen Tropftrichter trägt, versetzt man 80 g Magnesiumspäne, bedeckt von 800 ccm trockenem Benzol, im Laufe von 5—10 Minuten mit 400 ccm Aceton (über $CaCl_2$ getrocknet), das 90 g Quecksilberchlorid gelöst enthält. Bis die Reaktion in Gang ist, geschieht dieser Zusatz in kleinen Portionen, dann rascher. (Anfangs tritt zuweilen Reaktionsverzögerung auf und die Reaktion setzt

[1]) Rec. trav. chim. P.-B. 25 (1900) 206.

[2]) Organic Syntheses (1932), S. 448.

nachher besonders lebhaft ein; sie muß in diesem Falle durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser gemäßigt werden.) Sobald die Umsetzung träger geworden ist, läßt man noch ein Gemisch von 200 ccm Aceton und 200 ccm Benzol zulaufen und erhitzt auf dem Waßserbad, bis keine merkbare Reaktion mehr erfolgt (etwa 2 Stunden). Das entstandene Magnesiumpinakolat ist am Ende so aufgebläht, daß es den Kolben zu drei Vierteln ausfüllt. Nun läßt man erkalten, schüttelt den Kolben kräftig, so daß die Masse zerfällt, und erhitzt noch eine weitere Stunde.

Die Zersetzung der Pinakolats und Isolierung des Pinakons nimmt man so vor, daß man zunächst 200 ccm Wasser in den Kolben gießt und ihn unter wiederholtem Umschütteln neuerdings eine Stunde mit Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Dann kühlt man auf 50° ab und filtriert. Den Filterrückstand zieht man noch durch Kochen mit 500 ccm Benzol aus, um alles Pinakon in Lösung zu bringen. Das bei der erneuten Filtration erhaltene Filtrat wird mit dem ersten Filtrat vereinigt und die Lösung auf das halbe Volumen eingeengt. Nach Zusatz von 300 ccm Wasser kühlt man die Flüssigkeit nun auf 10—15° ab und läßt sie $^1/_2$ Stunde stehen, damit das gebildete Pinakon (als Hydrat) sich vollständig ausscheiden kann. Hierauf wird die Kristallmasse abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute an lufttrockenem Pinakonhydrat: 325—375 g.

Eigenschaften: Weiße, kristallinische, kampferartig riechende Masse vom Schmp. 42° und vom Siedepunkt 171—172°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich Pinakonhydrat, $C_6H_{14}O_2 \cdot 6\,H_2O$, aus, das in quadratischen, durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 46° kristallisiert.

Glycerin, $(HO)H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$

1,2,3-Trioxypropan

Glycerin wird technisch billig dargestellt.[1])

Um Glycerin zu trocknen, wird dasselbe in einer offenen Schale mit eingehängtem Thermometer langsam erhitzt (Abzug!), bis die Temperatur auf 180° gestiegen ist.

Eigenschaften: Farbloses, dickfließendes, süß schmeckendes Öl vom Sdp. 290°. Spez. Gew. 1,2604 (bei 20°). Mischbar in jedem Verhältnis mit Wasser und mit Alkohol; mit Wasserdämpfen flüchtig. In Äther und in Chloroform ist es unlöslich.

---

[1]) Das Glycerin, von S. M. Koppe, Verl. A. Hartleben in Wien.

Tabelle der spez. Gewichte und Brechungsindices wässeriger Glycerinlösungen.

Nach W. Lenz[1])

Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12–14°	Brechungsindex bei 12,5 bis 12,8°	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12–14°	Brechungsindex bei 12,5 bis 12,8°	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12–14°	Brechungsindex bei 12,5 bis 12,8°
100	1,2691	1,4758	66	1,1764	1,4249	32	1,0825	1,3745
99	1,2664	1,4744	65	1,1733	1,4231	31	1,0798	1,3732
98	1,2637	1,4729	64	1,1702	1,4213	30	1,0771	1,3719
97	1,2610	1,4715	63	1,1671	1,4195	29	1,0744	1,3706
96	1,2584	1,4700	62	1,1640	1,4176	28	1,0716	1,3692
95	1,2557	1,4685	61	1,1616	1,4158	27	1,0689	1,3679
94	1,2531	1,4671	60	1,1582	1,4140	26	1,0663	1,3666
93	1,2504	1,4657	59	1,1556	1,4126	25	1,0635	1,3652
92	1,2478	1,4642	58	1,1530	1,4114	24	1,0608	1,3639
91	1,2451	1,4628	57	1,1505	1,4102	23	1,0580	1,3626
90	1,2425	1,4613	56	1,1480	1,4091	22	1,0553	1,3612
89	1,2398	1,4598	55	1,1455	1,4079	21	1,0525	1,3599
88	1,2372	1,4584	54	1,1430	1,4065	20	1,0498	1,3585
87	1,2345	1,4569	53	1,1403	1,4051	19	1,0471	1,3572
86	1,2318	1,4555	52	1,1375	1,4036	18	1,0446	1,3559
85	1,2292	1,4540	51	1,1348	1,4022	17	1,0422	1,3546
84	1,2265	1,4525	50	1,1320	1,4007	16	1,0398	1,3533
83	1,2238	1,4511	49	1,1293	1,3993	15	1,0374	1,3520
82	1,2212	1,4496	48	1,1265	1,3979	14	1,0349	1,3507
81	1,2185	1,4482	47	1,1238	1,3964	13	1,0322	1,3494
80	1,2159	1,4467	46	1,1210	1,3950	12	1,0297	1,3480
79	1,2132	1,4453	45	1,1183	1,3935	11	1,0271	1,3467
78	1,2106	1,4438	44	1,1155	1,3921	10	1,0245	1,3454
77	1,2079	1,4424	43	1,1127	1,3906	9	1,0221	1,3442
76	1,2042	1,4409	42	1,1100	1,3890	8	1,0196	1,3430
75	1,2016	1,4395	41	1,1072	1,3875	7	1,0172	1,3417
74	1,1999	1,4380	40	1,1045	1,3860	6	1,0147	1,3405
73	1,1973	1,4365	39	1,1017	1,3844	5	1,0123	1,3392
72	1,1945	1,4352	38	1,0989	1,3829	4	1,0098	1,3380
71	1,1918	1,4337	37	1,0962	1,3813	3	1,0074	1,3367
70	1,1889	1,4321	36	1,0934	1,3798	2	1,0049	1,3355
69	1,1858	1,4304	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342
68	1,1826	1,4286	34	1,0880	1,3772	0	1,0000	1,3330
67	1,1795	1,4267	33	1,0852	1,3758			

[1]) Z. analyt. Chem. 19 (1880) 302.

Tabelle des Wassergehaltes von Glycerin in Bé.-Graden bei 17,5°.

Nach Champion und Pellet

Wasser in 100 T. Glycerin	Spez. Gew.	Grade nach Beaumé	Wasser in 100 T. Glycerin	Spez. Gew.	Grade nach Beaumé
0,0	1,2640	31,2	11,0	1,2350	28,6
0,5	1,2625	31,0	11,5	1,2335	28,4
1,0	1,2612	30,9	12,0	1,2322	28,3
1,5	1,2600	30,8	12,5	1,2307	28,2
2,0	1,2585	30,7	13,0	1,2295	28,0
2,5	1,2575	30,6	13,5	1,2280	27,8
3,0	1,2560	30,4	14,0	1,2270	27,7
3,5	1,2640	30,3	14,5	1,2255	27,6
4,0	1,2532	30,2	15,0	1,2242	27,4
4,5	1,2520	30,1	15,5	1,9280	27,3
5,0	1,2505	30,0	16,0	1,2217	27,2
5,5	1,2490	29,9	16,5	1,2202	27,0
6,0	1,2480	29,8	17,0	1,2190	25,9
6,5	1,2465	29,7	17,5	1,2177	96,8
7,0	1,2455	29,6	18,0	1,2165	26,7
7,5	1,2440	29,5	18,5	1,2150	26,5
8,0	1,2427	29,3	19,0	1,2137	26,4
8,5	1,2412	29,2	19,5	1,2125	25,3
9,0	1,2400	29,0	20,0	1,2112	26,2
9,5	1,2390	28,9	20,5	1,2100	26,0
10,0	1,2375	28,8	21,0	1,2085	25,9
10,5	1,2362	28,7			

Prüfung

Die Prüfung des Glycerins erstreckt sich zunächst auf seine physikalischen Eigenschaften. Es sei farblos, klar, und geruchlos. Reines Glycerin reagiert neutral.

Arsen. Wird 1 ccm Glycerin mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, so darf im Verlauf einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

Kupfer und Blei. Schwefelwasserstoff darf in 10 ccm einer Lösung von 10 Teilen Glycerin und 50 Teilen Wasser keine Braunfärbung erzeugen.

Schwefelsäure. Bariumsalzlösungen dürfen keinen Niederschlag erzeugen.

Oxalsäure. Mit Calciumchloridlösung.

Chloride. Durch Silbernitratlösung soll höchstens Trübung erfolgen.

Kohlenhydrate, Zucker, anorganische Salze. Erhitzt man etwa 5 ccm Glycerin in einem Porzellanschälchen zum Sieden

und zündet die Dämpfe an, so muß es vollständig verbrennen bis auf einen dunkeln Anflug, der bei stärkerem Erhitzen verschwindet. Dieser Anflug läßt sich bei jedem Glycerin beobachten, weil bei dem Erhitzen eine geringe Zersetzung des Glycerins erfolgt. Die Abscheidung schwer verbrennlicher Kohle würde auf Kohlenhydrate hinweisen, ein unverbrennlicher Rückstand auf anorganische Salze.

Acrolein. Acrolein läßt sich auch in Spuren durch den Geruch nachweisen[1]).

Pentaerythrit,

$$\begin{matrix}(HO)H_2C \\ (HO)H_2C\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2(OH) \\ CH_2(OH)\end{matrix}$$

Pentaerythrit entsteht, wenn man Formaldehyd und Acetaldehyd zusammen in wässeriger Lösung mit Kalk längere Zeit stehen läßt. Die besten Ausbeuten erhält man nach Tollens und Wiegand[2]), wenn man folgende Arbeitsbedingungen einhält:

600 g Formaldehydlösung von 32,4% (oder eine entsprechende Menge von anderer Konzentration) werden zusammen mit 60 g Acetaldehyd in einen 10-Liter-Kolben gebracht und mit $8^1/_2$ Liter Wasser und einer nach dem Löschen wieder erkalteten Kalkmilch aus 500 ccm Wasser und 160 g Kalkhydrat versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine Temperaturerhöhung um ca. $1^1/_2{}^0$ ein. Bald zeigt sich eine sehr schwach bräunliche Färbung, welche kaum zunimmt. Man schüttelt häufig um. Nach 1—2 Monaten wird die vom abgesetzten Kalk getrennte Flüssigkeit mit Oxalsäure (erforderlich sind ca. 133 g) vom gelösten Kalk befreit und im Wasserbade eingedampft. Der Sirup kristallisiert bald. Die nach dem Absaugen auf Ton getrockneten gelblichen Kristalle (ca. 115 g) werden durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle schön weiß. Die zuerst abgeschiedenen Kristalle zeigen fast rechtwinklige Formen, die ganz zuletzt ausfallenden besitzen dagegen mehr nadeligen Habitus. Der Schmelzpunkt der zuerst ausgeschiedenen Kristalle, die aus reinem Pentaerythrit bestehen, liegt gegen 253°. Durch mehrfaches Umkristallisieren der später ausgeschiedenen, niedriger schmelzenden Kristalle aus Wasser und aus verdünntem Alkohol erhält man ebenfalls gegen 253° schmelzende Kristalle.

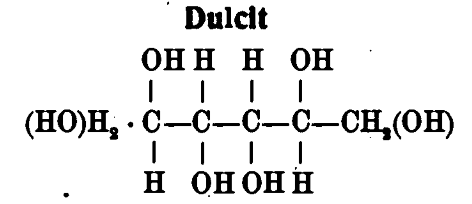
Eigenschaften: Tetragonale Kristalle, welche gegen 253° schmelzen. 1 Teil der Verbindung löst sich bei 15° in 18 Teilen Wasser.

---

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch.

[2]) Ann. 265 (1891) 319.

Dulcit



Die Manna von Madagaskar ist fast reiner Dulcit. Zur Reinigung genügt es, dieselbe aus Wasser umzukristallisieren.

Eigenschaften: Monokline Säulen vom Schmp. 188° und vom spez. Gew. 1,466 (bei 15°). 1 Teil der Verbindung löst sich bei 4° in 47,8 Teilen, bei 100° in 1,7 Teilen Wasser. Viel schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Methyläther, $H_3C \cdot O \cdot CH_3$

Dimethyläther

I. Aus Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure

Zur Darstellung von Methyläther verfährt man nach Erlenmeyer und Kriechbaumer[1]) in folgender Weise: Man mischt 400 g Methylalkohol mit 300 g konz. Schwefelsäure und erhitzt die Flüssigkeit am Rückflußkühler mit eingesenktem Thermometer allmählich auf 140°. Das entweichende Gas (Methyläther) wird in 600 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eiswasser aufgefangen. Diese Lösung von Methyläther (vermutlich als Oxoniumsalz) kann aufbewahrt werden. Zur Darstellung des reinen Gases läßt man sie mittels Tropftrichter in einen mit 1 Liter Wasser beschickten, in Eiswasser gekühlten Kolben eintropfen. Das unter Zischen entweichende Gas wird durch Überleiten über Calciumoxyd getrocknet. Es kann in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther verflüssigt werden.

II. Aus Methylalkohol durch katalytische Deshydratation mittels gefällter Tonerde

Nach Senderens[2]) läßt sich Methyläther sehr gut durch katalytische Dehydratation des Methylalkohols mittels gefällter Tonerde darstellen.

Das als Katalysator dienende Aluminiumoxyd ist besonders wirksam, wenn es auf folgende Weise bereitet wird: Aus Natriumaluminatlösung wird mit verdünnter Schwefelsäure Aluminiumhydroxyd gefällt. Der Niederschlag setzt sich ziemlich rasch ab und läßt sich durcn

[1]) Ber. 7 (1874) 699.

[2]) Ann. Chim. Phys. 25 (1912) 509.

Dekantieren leicht auswaschen. Man bringt ihn nach mehrmaligem Dekantieren auf ein Filter, auf dem man ihn noch einigemale auswäscht. Dann spült man ihn vom Filter in heißes Wasser und wiederholt die Reinigung in gleicher Weise nun mit heißem Wasser. Nach erneuter Filtration und zweimaligem Auswaschen mit siedendem Wasser wird das Aluminiumhydroxyd bei 100° getrocknet und zuletzt solange in einen Trockenschrank auf 105° gehalten, bis es kein Wasser mehr abgibt.

Das so vorbereitete Präparat wird nun gepulvert und — zweckmäßig mit Bimssteinstückchen durchmischt — in ein schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 70 cm Länge und 1,5 cm Weite ganz locker eingeführt. Das Rohr legt man in einen gut regulierbaren Ofen (am besten eignet sich ein elektrischer Ofen) und verbindet es auf der einen Seite mit einem Kolben, der Methylalkohol enthält, auf der anderen mit einer entsprechend großen Waschflasche, welche mit konz. Schwefelsäure beschickt ist. Diese Waschflasche ist außerdem mit einer Luftpumpe verbunden.

Nachdem die Röhre eine konstante Temperatur von 240—250° erreicht hat, wird der Methylalkohol bis zum schwachen Sieden erwärmt, wobei mit der Pumpe ein ganz schwaches Vakuum erzeugt wird, so daß ein ruhiger Gasstrom die Röhre passiert. Der Methylalkohol wird durch die katalytische Wirkung des Aluminiumoxydes fast quantitativ in Methyläther übergeführt und dieser von der konz. Schwefelsäure aufgenommen, so daß man den Fortschritt der Reaktion an der Volumzunahme der Schwefelsäure verfolgen kann. Die Gewinnung des Reaktionsproduktes aus seiner Lösung in Schwefelsäure geschieht wie oben.

Eigenschaften: Farbloses Gas vom spez. Gew. 1,617 (bezogen auf Luft). Läßt sich durch starke Abkühlung zu einer bei —23° siedenden Flüssigkeit kondensieren. 1 Vol. Wasser löst bei 18° 37 Vol. des Gases auf. Sehr leicht löslich in konz. Schwefelsäure, die bei 0° ungefähr eine dem molekularen Verhältnis 1 : 1 entsprechende Menge aufnimmt.

Äthyläther, $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$

Diäthyläther, Äther; Schwefeläther

Äther ist ein Produkt der Großtechnik, dessen Darstellung im Laboratorium unlohnend wäre.

Als Verunreinigungen enthält Äther gewöhnlich Wasser und Alkohol, zuweilen auch Aldehyd und Vinylalkobol. In aldehydhaltigem Äther entstehen bei längerem Aufbewahren Peroxyde, deren Vorhandensein daran zu erkennen ist, daß solcher Äther beim Schütteln mit

schwach salzsaurer Jodkaliumlösung Jod freimacht (Gelbfärbung; Bläuung von Stärkelösung). Die Beseitigung dieser Peroxyde ist wichtig, weil beim Abdestillieren solchen Äthers — auch schon im Maßstab von wissenschaftlichen Laboratoriumsversuchen — wiederholt starke Explosionen erfolgt sind. Um peroxydhaltigen Äther wieder gebrauchsfähig zu machen, schüttelt man ihn mit Eisenvitriollösung, bis er die Jodkalium-Stärke-Reaktion nicht mehr zeigt. Will man vollkommen trokkenen Äther aus dem käuflichen „absoluten Äther" („Äther I") herstellen, so genügt es in der Regel, in den Äther eine ziemlich große Quantität Natriumband oder -draht einzupressen und den Äther dann über Nacht stehen zu lassen. Preßt man anderen Tags eine neue Portion Natrium ein, so darf die entstehende Wasserstoffentwicklung nur minimal sein und muß nach kurzer Zeit ganz aufhören.

Da absoluter Äther außerordentlich hygroskopisch ist, muß er in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, welche bei 35,6° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,7201 besitzt. Mit Alkohol ist Äther in jedem Verhältnis mischbar, in Wasser ist er wenig löslich; bei 25° löst sich 1 Vol. in etwa 11 Vol. Wasser. 1000 ccm Äther lösen bei 22° 29,3 ccm Wasser. Einatmen größerer Mengen von Ätherdampf bewirkt Bewußtlosigkeit.

Prüfung

Wasser. Man schüttelt 10 ccm Äther mit dem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff. Das Eintreten einer Trübung zeigt Wassergehalt an. Sehr empfindlich ist die folgende Probe auf Wasser (oder Alkohol): Man schüttelt 10 ccm Äther mit ein wenig fein gepulvertem, bei 100° getrocknetem Rosanilinacetat. Es darf keine Rotfärbung eintreten. Beim Einpressen von Natriumdraht entwickelt absoluter Äther nur ganz wenig Wasserstoff und die Bildung der kleinen Gasbläschen ist bald beendet.

Alkohol. Man schüttelt 20 ccm Äther mit 5 ccm Wasser aus, fügt zur wässerigen Lösung einen Tropfen Kalilauge und 2 Tropfen $^1/_{10}$ n-Jodlösung. Ein nach dem Erwärmen auftretender Jodoformgeruch und später sich abscheidende gelbe Kristallflitter zeigen Alkohol an.

Aldehyd, Vinylalkohol. 10 ccm Äther werden mit ca. 5 g festem Ätzkali einen Tag unter zeitweiligem Umschütteln ins Dunkle gestellt. Es darf keine braune Abscheidung entstehen. — Man mischt 9 ccm kaltgesättigte Kaliumdikarbonatlösung und 2 ccm kaltgesättigte Quecksilberchloridlösung. 50 ccm des zu prüfenden Äthers werden mit 10 ccm dieser klaren Flüssigkeit 10—20 Minuten durchgeschüttelt,

worauf man absitzen läßt. Enthält der Äther Vinylalkohol, so trübt sich die wässerige Flüssigkeit und scheidet allmählich einen weißen, amorphen Niederschlag einer Quecksilberverbindung des Vinylalkohols aus.

Peroxyde. Peroxydhaltiger Äther färbt salzsaure Jodkalium-Stärke-Lösung blau.

Dichloräther, $ClCH_2 \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$

1,2-Dichloräther

Die Darstellung von Dichloräther kann nach folgender Methode von Lieben[1]) erfolgen:

In einen Kolben von ca. 3 Liter Inhalt bringt man 1 kg absoluten Äther (über Natrium frisch getrocknet), kühlt gut durch Einstellen in Eis und verschließt mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. Die eine Durchbohrung enthält ein in eine Kugel mit feinen Öffnungen endigendes Rohr, durch welches man einen mit Schwefelsäure sorgfältig getrockneten Chlorstrom in den Äther einleitet; die andere Durchbohrung trägt einen Vorstoß mit schräg ansteigendem Kühler, an dessen oberes Ende sich eine mit etwas Natronlauge beschickte Waschflasche anschließt. Solange die Temperatur sich auf ungefähr 0° hält, wird das in nicht zu raschem Strome eintretende Chlor absorbiert. Nach einigen Stunden läßt man die Temperatur etwas steigen und kühlt nur ab, falls durch die energischere Einwirkung zu starke Erwärmung des Kolbeninhaltes eintreten sollte. Nach 10 Stunden unterbricht man das Einleiten des Chlors und destilliert unverändert vorhandenen Äther aus dem Wasserbade ab. Im Kolben hinterbleibt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die man vor Feuchtigkeit gut geschützt aufbewahrt. Den farblosen abdestillierten Äther behandelt man abermals mit Chlor, destilliert nach einiger Zeit wieder und wiederholt diese Behandlung, bis bei der Destillation im Wasserbade nichts mehr übergeht.

Die vereinten Rückstände stellen eine dunkle, rauchende Flüssigkeit dar; man destilliert von ihnen den Anteil ab, der bis 136° übergeht. Der dunkle Rückstand, der zum größten Teil aus Dichloräther besteht, wird in einer gut schließenden Flasche aufbewahrt, das farblose Destillat dagegen, aus einem Gemenge von Äther und Dichloräther bestehend, wird abermals der Behandlung mit Chlor unterworfen. Nach mehrstündiger Einwirkung destilliert man aus dem Ölbade bis 136°, gibt den dunklen Rückstand zu dem Hauptrückstand und behandelt das Destillat abermals mit Chlor. Die Menge des Destillates ist schon jetzt so gering, daß es sich nicht lohnt, die abwechselnde Chloreinwirkung und Destillation nocheinmal zu wiederholen. Die vereinigten braunschwarzen De-

[1]) Ann. 146 (1868) 181.

stillationsrückstände unterwirft man der fraktionierten Destillation. Die von 140—147° übergehenden Teile bestehen aus fast reinem, farblosem Dichloräther. Man erhält jedoch selbst bei mehrmaliger Destillation kein ganz konstant siedendes Präparat. Durch Destillation im Vakuum können die Siedepunktsunterschiede noch etwas verringert werden.

Während der Dauer der Darstellung und bei der Aufbewahrung muß das Produkt sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden, da es durch Wasser zersetzt wird.

Eigenschaften: Farblose, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 140—145° und vom spez. Gew. 1,174 (bei 25°). Besitzt einen stechenden, dem Chlorwasserstoff ähnlichen Geruch, und brennt mit grüngesäumter Flamme.

Äthylenoxyd,

$$\mathrm{H_2C{-}CH_2}$$
$$\diagdown \mathrm{O} \diagup$$

Die einfachste Darstellungsweise für Äthylenoxyd besteht darin[1]), daß man mittels eines Tropftrichters Äthylenchlorhydrin auf Kaliumhydroxyd, das in kleine Stückchen zerstoßen ist, tropfen läßt. Das gasförmig entweichende Äthylenoxyd wird durch eine mit festem Kaliumhydroxyd beschickte Vorlage getrocknet.

Ein anderer Weg zum Äthylenoxyd[2]) besteht in der Umsetzung von β-Chloräthylessigester mit Alkalihydroxyd. Man läßt β-Chlor-äthylessigester mittels eines Tropftrichters auf ein in einem gekühlten Kolben enthaltenes Gemisch von grob gepulvertem Ätzkali und Quarzsand (als Verdünnungsmittel) einfließen. Dabei entsteht eine langsame, aber gleichmäßige Entwicklung von Äthylenoxyd. Das gebildete Gas leitet man, um es zu trocknen, über eine ziemlich lange Schicht von frisch geglühtem Natronkalk (nicht Chlorcalcium!) und verflüssigt es in einer stark gekühlten U-Röhre.

Den für diese Methode hinreichend reinen β-Chloräthylessigester erhält man nach Demole[3]) folgendermaßen: Man kocht 100 g Äthylenbromid (1 Mol.) mit 105 g durch Schmelzen getrocknetem Kaliumacetat (2 Mol.) und 210 g wässerigem Alkohol (80proz.) 15 Stunden lang am Rückflußkühler. Dann filtriert man vom Bromkalium ab und destilliert aus einem Wasserbade, später aus einem Ölbade. Der bei 170—185° übergehende Anteil wird bei 100° vollständig mit Chlorwasserstoff ge-

[1]) J. Doeuvre, Bull. Soc. Chim. 45 (1929) 405.

[2]) Roithner, Monatsh. 15 (1894) 665.

[3]) Ann. 173 (1874) 125.

sättigt, was etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Das Produkt wird dann destilliert und der bei 110—150° übergehende Anteil für sich aufgefangen. Er dient ohne weitere Reinigung zur Gewinnung von Äthylenoxyd.

Eigenschaften: In der Kälte eine farblose Flüssigkeit, welche bei + 12,5° siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,894 besitzt. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

Formaldehyd,

$$H \cdot C\!\!<^{O}_{H}$$

Zur Darstellung in präparativem Maßstab[1]) bringt man etwa 200 ccm Methylalkohol in einen $^1/_2$-Liter-Rundkolben mit Tropftrichter und seitlichem Ansatzrohr, erwärmt auf ungefähr 45—48° auf dem Wasserbade und leitet durch die Flüssigkeit einen möglichst raschen Luftstrom, der durch konz. Schwefelsäure getrocknet ist. Mit Methylalkoholdampf beladen hat der Luftstrom dann eine etwa 30 cm lange ansteigende Röhre aus böhmischem Glas zu passieren, in der sich eine etwa 3—5 cm lange Kupferdrahtnetzrolle (Verbrennungsspirale) befindet, und endlich zwei mit Wasser beschickte, eisgekühlte Vorlagen. Die Kupferspirale wird zunächst gelinde, dann kräftig mit dem Teklubrenner erhitzt. Einmal in Gang gesetzt, arbeitet der Apparat lange Zeit bei richtig bemessener Luftzufuhr selbständig fort. Hierbei zuweilen auftretende kleine Verpuffungen sind harmlos.

Die Formaldehydlösung, die sich in den Vorlagen bildet, enthält außer dem Aldehyd auch etwas Methylalkohol.

Eigenschaften: Der Formaldehyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von eigenartigem stark angreifenden Geruche. Vom Wasser wird er bis zu 52%[2]) aufgenommen. Eine ca. 40proz. Lösung ist Handelsprodukt. Dieselbe führt den Namen Formalin (Formol), im Arzneibuch Formaldehyd solutus. Unter Formalith versteht man mit Formaldehydlösung getränkte Kieselgurplatten, unter Formin Hexamethylentetramin.

Die wässerige Lösung von Formaldehyd riecht stark nach Formaldehyd. Ihr Siedepunkt sinkt mit zunehmender Konzentration von 100° auf 99°; es hinterbleibt bei der Destillation eine dickliche Flüssigkeit, welche schließlich vollständig in die polymere Form des Formaldehyds übergeht. Auf die Haut wirkt die Lösung zerstörend, indem sie derselben

[1]) Über die technische Darstellung siehe A. E. Orloff, Formaldehyd, Verlag J. A. Barth in Leipzig; L. Vanino und E. Seitter, 2. Aufl. von Dr. A. Menzel, Der Formaldehyd, Verlag A. Hartleben in Wien und E. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. V.

[2]) Ber. 25 (1892) 2435.

eine lederartige Beschaffenheit gibt. Man hüte sich, Formaldehydlösung auch nur in Spuren ins Auge zu bringen, da sie eine heftige Entzündung hervorruft.

Spez. Gew. verschieden konzentrierter Lösungen bei 18° (nach F. Auerbach[1]):

g CH_2O in 100 ccm Lösung	g CH_2O in 100 g Lösung	Spez. Gew.
2,24	2,23	1,0054
4,66	4,60	1,0126
11,08	10,74	1,0311
14,15	13,59	1,0410
19,89	18,82	1,0568
25,44	23,73	1,0719
30,17	27,80	1,0853
37,72	34,11	1,1057
41,87	37,53	1,1153

Spez. Gew. und Prozentgehalt wässeriger Formaldehydlösungen bei 18,5° (nach Lüttke):

% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.	% CH_2O	Spez. Gew.
1	1,002	9	1,023	17	1,041	25	1,064	33	1,078
2	1,004	10	1,025	18	1,043	26	1,067	34	1,079
3	1,007	11	1,027	19	1,045	27	1,069	35	1,081
4	1,008	12	1,029	20	1,049	28	1,071	36	1,082
5	1,015	13	1,031	21	1,052	29	1,073	37	1,083
6	1,017	14	1,033	22	1,055	30	1,075	38	1,085
7	1,019	15	1,036	23	1,058	31	1,076	39	1,086
8	1,020	16	1,039	24	1,061	32	1,077	40	1,087

Die Polymeren des Formaldehyds

Man kennt nach F. Auerbach und H. Barschall[2]) sechs feste Polymere des Formaldehyds. Sie unterscheiden sich in bezug auf Form, Schmelzpunkt und Löslichkeit.

1. Paraformaldehyd, kurzweg Paraform genannt, scheidet sich beim Stehen einer wässerigen Formaldehydlösung an der Luft ab. Er entsteht, wenn verflüssigter Formaldehyd in Zimmertemperatur gebracht wird, und kann einfach durch Abdampfen konzentrierter Formaldehydlösungen dargestellt werden. Er ist amorph und schmilzt zwischen

[1]) Chem. Ztg. 1905. Ref. 338.

[2]) Die festen Polymeren des Formaldehyds. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 27 (1907) 183; gesondert bei J. Springer, Berlin 1907.

150—160°. Seine Molekulargröße entspricht ungefähr der Formel $(CH_2O)_3$[1]).

2. α-Polyoxymethylen; entsteht aus reiner methylalkoholfreier wässeriger Formaldehydlösung durch Zusatz von $^1/_{10}$ Vol. konzentrierter Schwefelsäure. Schmp. 163—168°. Undeutlich kristallinisch.

3. β-Polyoxymethylen; bildet deutlich kristallinische Massen vom Schmp. 163—168°. Deutlich kristallinisch.

4. γ-Polyoxymethylen; vom Schmp. 163—165° erhält man aus methylalkoholhaltigem Formaldehyd neben der β-Verbindung durch $^4/_{10}$ Vol. Schwefelsäurezusatz. Von der β-Verbindung kann es durch Extraktion mit Natriumsulfitlösung befreit werden.

5. δ-Polyoxymethylen; bildet sich aus der γ-Verbindung durch anhaltendes Kochen mit Wasser. Undeutlich kristallinisch.

6. α-Trioxymethylen; deutlich kristallisiert vom Schmp. 63 bis 64°; wird durch Sublimation von Polyoxymethylen gewonnen.

Das käufliche Polymerisationsprodukt, welches unter dem Namen Paraform, Triformol, Paraformaldehyd bzw. Trioxymethylen in den Preisverzeichnissen angeführt wird, erhält man durch Konzentration reiner Formaldehydlösungen.

Wasserfreier Formaldehyd

Um wasserfreien Formaldehyd darzustellen, erhitzt man 100 g sorgfältig getrockneten Paraformaldehyd in einem Kölbchen und leitet das entwickelte Gas durch ein U-Rohr, welches in eine Mischung von fester Kohlensäure und Äther eingebettet ist.

Eigenschaften: Wasserfreier Formaldehyd ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei —21° siedet. Bei —80° besitzt er das spez. Gew. 0,9172, bei —20° das spez. Gew. 0,8153. Bei starker Kälte ist er relativ lang haltbar, aber bereits bei —20° verwandelt er sich durch Polymerisation in eine feste weiße Masse. Erwärmt man den Aldehyd in einer geschlossenen Röhre auf Zimmertemperatur, so tritt starke Erhitzung ein. Es macht sich ein knatterndes Geräusch bemerkbar, und die gebildete feste Modifikation wird unter explosionsartigem Aufspritzen emporgeschleudert.

Prüfung

Zur Prüfung von Formaldehydlösung auf ihre Reinheit versetzt man 6 ccm käufliche Formaldehydlösung mit 24 ccm Wasser. Je 10 ccm

[1]) Ber. 21 (1888) 3503.

dieser Lösung dürfen mit Silbernitrat (HCl), Bariumchloridlösung (H_2SO_4), Schwefelwasserstoffwasser (Metalle) nicht Fällungen bzw. Dunkelfärbung geben.

Auf Ameisensäure wird geprüft, indem man 1 ccm Formaldehydlösung mit 1 Tropfen Normal-Kalilauge versetzt. Die Mischung darf nicht mehr sauer sein, also blaues Lackmuspapier nicht mehr röten. Geringe Mengen Ameisensäure sind zugelassen. Handelt es sich darum, deren Menge festzustellen, so schüttelt man eine geringere Menge Formaldehydlösung mit reinem Calciumkarbonat, filtriert ab und bestimmt im Filtrat das Calcium als Oxyd. 1 g CaO entspricht = 1,64 HCOOH.

Auf mineralische Bestandteile wird die käufliche Formaldehydlösung in der Weise geprüft, daß man 20 ccm derselben in einem Platinschälchen verdampft. Man erhitzt schließlich, bis der zurückbleibende Paraformaldehyd verbrennt. Der Verbrennungsrückstand darf nicht mehr als 0,01% der angewandten Formaldehydlösung betragen, also in diesem Falle 2 mg[1]).

Methylalkohol wird im käuflichen Formaldehyd nach M. Stritar[2]) bestimmt, indem man 5 g Formalin mit 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt, mit einem Überschuß von Ammoniak (gewöhnlich genügen 10 ccm des 12proz. Ammoniaks) versetzt und hierauf destilliert, wobei man 50 ccm des Destillates in einem 100 ccm-Meßkolben auffängt. Man säuert dieses Destillat mit reiner Essigsäure an und verdünnt es mit Wasser auf 100 ccm. In 5 ccm dieser Lösung, welche noch Spuren von Formaldehyd enthält, wird der Methylalkohol nach dem Jodidverfahren bestimmt. Der Gehalt des untersuchten Formaldehyds an Methylalkohol (g in 100 cc) ergibt sich durch Multiplikation des gefundenen Jodsilbergewichtes mit dem Faktor 54,57.

Formal,

$$H_2C{<}^{OCH_3}_{OCH_3}$$

Formaldehyd-dimethylacetal; Methylal

Zur Darstellung dieser Verbindung[3]) geht man vom Paraformaldehyd aus, vermischt ihn mit der zweieinhalbfachen Gewichtsmenge methylalkoholischer, 1proz. Salzsäure und erwärmt das Gemisch 12 bis 15 Stunden auf 100°. Dabei tritt Lösung ein, und der Geruch nach Formaldehyd verschwindet fast ganz. Nun wird die Flüssigkeit mit Natron-

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch.

[2]) Z. anal. Chem. 43 (1904) 401.

[3]) E. Fischer und G. Giebe, Ber. 30 (1898) 3053.

lauge neutralisiert und unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes destilliert. Das Formal geht zwischen 40 und 42° über. Ausbeute: 80% der Theorie.

Eigenschaften: Formal ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 41—42°; löslich im dreifachen Volumen Wasser.

Acetaldehyd,

$$H_3C \cdot C \lessdot^{O}_{H}$$

Die Darstellung von Acetaldehyd aus Äthylalkohol in kleinem präparativen Maßstab ist nicht mehr lohnend, seitdem dieser Aldehyd in großen technischen Anlagen aus Acetylen fabriziert wird.

Aus dem käuflichen Paraldehyd läßt sich der monomere Acetaldehyd dadurch gewinnen, daß man $^1/_2$ Liter Paraldehyd mit 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und die Flüssigkeit unter Anwendung von Platinschnitzeln als Siedeerleichterer langsam destilliert. Man verwendet dabei einen recht wirksamen Fraktionieraufsatz, dessen Kühlermantel man mit Wasser speist, das auf 23—25° vorgewärmt ist. Die Vorlage wird mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung auf —15° bis —20° abgekühlt.

Eigenschaften: Acetaldehyd bildet eine farblose bewegliche, eigenartig riechende, erstickende Flüssigkeit vom Sdp. 20,8° und dem spez. Gew. 0,8009. Er ist in allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung soll neutral reagieren.

Paraldehyd, $(C_2H_4O)_3$

Zur Darstellung von Paraldehyd versetzt man Acetaldehyd mit ein wenig Salzsäure. Es tritt dann unter spontaner Erwärmung eine fast völlige Umwandlung in Paraldehyd ein. Zur Reinigung wird das Rohprodukt mit einer Kältemischung gekühlt, wobei der Paraldehyd erstarrt (Schmp. + 10°). Man preßt ihn dann unter Vermeidung zu starker Erwärmung schnell ab und destilliert ihn zur Reinigung.

Eigenschaften: Farblose eigentümlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 124° (Thermometer im Dampf) und vom Schmp. + 10°. Spez. Gew. 0,99925 bei 15°. 100 Vol. Wasser lösen bei 13° 12 Vol. Paraldehyd; bei 100° löst Wasser nur noch etwa die Hälfte dieser Menge. Mit Alkohol und Äther ist er in jedem Verhältnis mischbar[1]).

[1]) Er soll in vor Licht geschützten Gefäßen aufbewahrt werden.

Diäthylacetal,

$$H_3C \cdot CH<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Essigsäurediäthylacetal; „Acetal"

Nach E. Fischer und G. Giebe[1]) wird Diäthylacetal in folgender Weise dargestellt: Man vermischt 20 g Acetaldehyd mit 80 g Äthylalkohol, der 1% Chlorwasserstoff enthält, und läßt das Gemisch 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Dann setzt man das gleiche Volumen Wasser zu, in dem zur Neutralisation des Chlorwasserstoffs Kaliumkarbonat gelöst ist. Das dabei zur Ausscheidung kommende Öl wird mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zweimal mit wenig Wasser gewaschen, dann mit Kaliumkarbonat getrocknet und die Flüssigkeit nach dem Abdestillieren des Äthers fraktioniert. Ausbeute ca. 27 g Acetal.

Eigenschaften: Acetal ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die bei 102° siedet. Es läßt sich nicht mit wasserfreiem Calciumchlorid trocknen, da Lösung dieses Salzes eintritt.

Metaldehyd, $(C_2H_4O)_3$

Zur Darstellung von Metaldehyd leitet man nach Kekulé und Zincke[2]) durch Acetaldehyd einige Blasen Chlorwasserstoff und kühlt sofort durch eine Kältemischung, filtriert nach ein bis zwei Stunden den gefällten Metaldehyd ab, destilliert das Filtrat und behandelt es in gleicher Weise wieder mit Chlorwasserstoff.

Eigenschaften: Nadeln oder tetragonale Prismen, die bei 112—115°, ohne zu schmelzen, unter teilweiser Umwandlung in gewöhnlichen Aldehyd, sublimieren. Unlöslich in Wasser; siedender Alkohol löst 1,8%, siedender Äther 0,5%.

Propionaldehyd, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CHO$

Nach Lieben und Zeisel[3]) erwärmt man in einem mit Eiswasserkühler versehenen Kolben 100 g Gärungspropylalkohol bis nahe zum Sieden und läßt durch einen mit Hahn versehenen Tropftrichter die zur Oxydation der halben Menge, d. i. von 50 g Propylalkohol, erforderliche Menge Chromsäuremischung (82 g Kaliumbichromat und 109 g

[1]) Ber. 30 (1898) 3053.
[2]) Ber. 3 (1870) 488; 40 (1907) 212.
[3]) Monatsh. 4 (1883) 14.

konz. Schwefelsäure zu $^1/_2$ Liter Wasser gelöst; von etwas ausgeschiedenem Kaliumsulfat wird abgegossen) allmählich einfließen. Die einfallenden Tropfen reagieren sehr schnell, und unter dem Alkohol sammelt sich nach und nach eine wässerige grüne Schicht an, die an Volumen zunimmt, während die obere Schicht durch Abdestillieren von Aldehyd und unverändertem Alkohol fortwährend abnimmt. Bei richtiger Leitung der Operation soll die obere Schicht ganz verschwinden, wenn eben der letzte Tropfen Chromsäuremisohung eingeflossen ist. Man setzt dann die Destillation noch fort und verarbeitet den zuerst übergehenden Anteil zusammen mit dem schon während der Oxydation erhaltenen Destillat auf Propionaldehyd unter Rückgewinnung von Propylalkohol. Der später destillierende Anteil wird zunächst mit Bariumkarbonat digeriert, um die gebildete Propionsäure in Salz überzuführen, und dann unter Anwendung eines wirksamen Fraktionieraufsatzes destilliert, um den bei 97° siedenden Propylalkohol zurückzugewinnen. Wenn dessen Lösung nach der Destillation konzentriert ist, scheidet man ihn durch Eintragen von Pottasche vollends ab.

Aus dem ersten Destillat wird durch Fraktionieren mit einem Glasperlenaufsatz der Propionaldehyd bei 45—60° als der flüchtigste Anteil gewonnen und durch nochmalige Fraktionierung rein erhalten. Der höher siedende Teil wird wie oben auf Propylalkohol verarbeitet. Wenn man den zurückgewonnenen Propylalkohol immer wieder oxydiert oder von dem ursprünglich angewandten in Abzug bringt, beträgt die Ausbeute an Propionaldehyd 50—60% der angewandten Menge Alkohol.

Eigenschaften: Erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 48,8° (korr.) und vom spez. Gew. 0,804 (bei 17°). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Isobutyraldehyd,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH{-}CHO$$

Isobuttersäurealdehyd

Nach Fossek[1]) verfährt man folgendermaßen zur Darstellung von Isobntyraldehyd: In einen mit Isobutylalkohol (200 g) beschickten Kolben, der vorher im Wasserbade auf 90° erwärmt wurde und durch den ein langsamer Kohlensäurestrom geht, läßt man eine für die Oxydation der nur halben Menge Alkohol hinreichende Menge stets warm gehaltenen Chromsäuregemisches (133 g Kaliumdichromat, 450 g Wasser, 180 g Schwefelsäure) in kleinen Tropfen einfließen. Der gebildete Aldehyd destilliert dabei immer gleich ab und wird in einem guten Kühler

[1]) Monatsh. 2 (1881) 614; 4 (1883) 660.

kondensiert. Das Destillat wird fraktioniert. Der bei 60—64° siedende Anteil ist fast reiner Isobutyraldehyd, gemischt mit etwas Aceton.

Um acetonfreien Isobutyraldehyd darzustellen, verwandelt man das nach obiger Methode erhaltene Produkt erst mittels Schwefelsäure in ein kristallisiertes Polymerisationsprodukt und depolymerisiert dieses nach der Reinigung wieder. Man versetzt z. B. 100 g des bei 60—64° siedenden unreinen Aldehyds mit 1 g konz. Schwefelsäure und läßt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte stehen. In einigen Tagen wird der Aldehyd kristallinisch (Abkühlen beschleunigt das Entstehen der Kristalle). Die erhaltenen Kristalle werden auf dem Filter gesammelt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Zur Überführung in gewöhnlichen Isobutyraldehyd werden die Kristalle im Wasserbade geschmolzen, mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und im Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach ca. 1stündigem Kochen der Flüssigkeit ist stets die ganze Menge des Polymeren in monomeren Isobutyraldehyd umgesetzt, der bei der Destillation mit konstantem Siedepunkt übergeht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 63° (unter 741 mm Druck) und vom spez. Gew. 0,7898 (bei 20°). Ihre Dämpfe verursachen, wenn sie eingeatmet werden, Übelkeit und Kopfschmerzen.

Monochlor-Acetaldehyd, $ClH_2C \cdot CHO$

Chloressigsäurealdehyd

Man destilliert nach H. Erdmann[1]) 50 g festen polymerisierten Chloracetaldehyd in einem Kolben mit hohem Siedeaufsatz und vorgelegtem Kühler über freier Flamme. Der Siedeaufsatz ist mit Bimssteinstückchen gefüllt, welche vorher mit konz. Kupfervitriollösung getränkt, getrocknet und in einer Schale auf dem Gasofen bis zum Verschwinden der blauen Farbe stark erhitzt worden sind. Es destilliert wasserfreier Chloracetaldehyd über.

Das Überleiten über geglühten Kupfervitriol hat den Zweck, den in Nebenreaktion in geringer Menge entstehenden Chlorwasserstoff, welcher eine Polymerisation bewirken würde, zu entfernen.

Eigenschaften: Leicht bewegliche, wasserhelle, äußerst scharf riechende Flüssigkeit, die bei 85—85,5° (korr.) siedet. Polymerisiert sich schon einige Stunden nach der Destillation zu einer festen Masse. Gibt mit Wasser unter starker Erwärmung ein kristallisiertes Hydrat von der Zusammensetzung $[CH_2Cl \cdot CHO]_2 \cdot H_2O$.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Polymerer kristallisierter Monochlor-Acetaldehyd,

$$ClH_2C \cdot CH \begin{cases} O \cdot CH(CH_2Cl) \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad > O \\ O \cdot CH(CH_2Cl) \end{cases} \quad (?)$$

Die Darstellung von polymerem kristallisierten Monochlor-Acetaldehyd geschieht nach Natterer[1]) in folgender Weise:

1 kg Monochloracetal wird mit 590 g entwässerter Oxalsäure in einem 2 Liter fasenden Kolben erhitzt, anf den ein geräumiger, mit großen Glasperlen oder Glasstückchen gefüllter Dephlegmator oder Vorstoß aufgesetzt ist, der dazu dient, die mit den entweichenden Gasen mitgerissenen Flüssigkeitsteilchen zurückzuhalten. Die niedriger siedenden Anteile des Destillats gehen in einen mit dem Vorstoß verbundenen, abwärts gerichteten Kühler über und sammeln sich in einer eisgekühlten Vorlage. Die Erhitzung des Kolbens geschieht durch ein Paraffinbad, dessen Temperatur 2 Stunden auf 100° gehalten und dann auf 150° gesteigert wird, aber mit der Vorsicht, daß die in den Kühler übertretenden Dämpfe die Temperatur von 100° nicht überschreiten. (Kontrolle durch ein in den Vorstoß eingesetztes Thermometer.) Im Kolben hinterbleibt eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, die fast nur aus Oxalester besteht. In der Vorlage sammelt sich eine dickliche Flüssigkeit an, die man zur Entfernung geringer Mengen von Ameisensäure- und Oxalsäureester noch zweimal fraktioniert; das zweite Mal geht beinahe alles (550—600 g) zwischen 87 und 91° über. Man kühlt diese Fraktion in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gut ab und läßt nach und nach unter häufigem Umschütteln das halbe Volum abgekühlter, konz. Schwefelsäure hinzutropfen. Die Schwefelsäure löst sich langsam auf, bald aber entsteht eine Trübung und es scheidet sich an der Oberfläche ein dickes Ol aus, das nach mehrstündigem Stehen in der Kältemischung zu einer kompakten Kristallmasse erstarrt; man trennt sie von der schwefelsauren Flüssigkeit, wäscht zunächst mit Eiswasser, dann mit wenig kaltem Alkohol, kristallisiert aus heißem Alkohol um und trocknet nach dem Abpressen zwischen Papier einige Stunden über Schwefelsäure.

Eigenschaften: Feine Nadeln, die bei 87—87,5° (korr.) schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation unter Bildung des monomolekularen Chloraldehyds.

---

[1]) Monatsh. 3 (1882) 447.

Chloral, $Cl_3C \cdot CHO$

Trichloracetaldehyd

Chloral erhält man in reinem Zustand aus unreinem käuflichem Präparat durch Überführung desselben in Chloralhydrat und Wiederabspaltung des Wassers durch Schwefelsäure.

Zu diesem Zwecke schüttelt man Chloralhydrat mit konz. Schwefelsäure, hebt das sich sofort bildende freie Chloral ab und destilliert es über Marmorpulver unter sorgfältigem Fernhalten von Feuchtigkeit.

Eigenschaften: Chloral bildet eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch. Sdp. 97,7° (korr.) und vom spez. Gew. 1,52813 (bei 9,4°).

Chloralhydrat, $Cl_3C \cdot CH(OH)_2$

Zur Überführung von Chloral in Chloralhydrat fügt man unter Umrühren zu 100 Teilen Chloral in mehreren Portionen rasch hintereinander 12,2 Teile Wasser. Unter erheblicher Erwärmung wird das Wasser vom Chloral aufgenommen. Man gießt die noch warme Flüssigkeit in flache Porzellanschalen und läßt sie in diesen erstarren, wobei man zweckmäßig die Gefäße mit Glasplatten bedeckt. Die erhaltene Kristallmasse kann aus Benzol umkristallisiert werden. Schmp. 57°.

Eigenschaften: Luftbeständige, farblose, durchsichtige, trockene nicht zusammenklebende Kristalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Amylalkohol, weniger leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung von Chloralhydrat unterliegt einer allmählichen Zersetzung in Salzsäure und Dichloraldehyd, in der alkoholischen Lösung bildet sich mit der Zeit Chloralkohol.

Prüfung

Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in 10 ccm Alkohol darf blaues Lackmuspapier erst beim Trocknen etwas röten und durch Silbernitrat nicht sofort verändert werden. Wässerige Chloralhydratlösungen zeigen stets schwach saure Reaktion, daher wird die Prüfung auf Säuren (Salzsäure, Trichloressigsäure) in der alkoholischen Lösung vorgenommen. Tritt in der alkoholischen Lösung durch Silbernitrat sofort eine Veränderung ein, so liegt ein zersetztes Präparat vor. Beim Erhitzen verflüchtigt sich Chloralhydrat, ohne leicht entzündliche Dämpfe zu entwickeln. Diese Prüfung gilt der Verunreinigung durch Chloralalkoholat oder Urethan.

Acrolein, $CH_2{=}CH \cdot CHO$

Acrylsäurealdehyd

Kleine Mengen von Acrolein gewinnt man in einfacher Weise nach folgender Vorschrift von H. Erdmann[1]):

200 g Glycerin, welches in einer Schale auf einem Gasofen so lange zur Entfernung des Wassers abgedampft ist, bis ein eingetauchtes Thermometer 170° zeigt, werden mit 400 g Kaliumbisulfat, welches in linsengroße Stücke zerschlagen ist, in einer Flasche aus Schwarzblech von mindestens 4 Liter Inhalt zusammengebracht und am besten mehrere Tage vor dem Versuch in verschlossener Flasche aufbewahrt. Bei dem Versuch selbst wird die Flasche mit einem Kühler verbunden, an welchen sich luftdicht eine doppelt tubulierte Vorlage anschließt. Von der Vorlage, welche sich in einer Kältemischung befindet, führt ein Abzugsrohr nach einem gut wirkenden Kamin. In Ermangelung eines gut wirkenden Abzuges kann man die heftig reizenden Dämpfe auch in die untere Luftöffnung eines Bunsenbrenners leiten. Der Inhalt der Flasche wird mit Hilfe eines Gasofens langsam erhitzt. Zuerst destilliert fast nur Wasser über, später bräunt sich die Masse und bläht sich stark auf. Nun destilliert neben Wasser und schwefliger Säure eine beträchtliche Menge Acrolein ab. Die Destillation dauert mehrere Stunden und wird erst unterbrochen, wenn keine erhebliche Menge von Flüssigkeit mehr übergeht.

Das Destillat besteht aus zwei Schichten, wovon die obere Acrolein, die untere Wasser ist. Es enthält beträchtliche Quantitäten von Schwefeldioxyd; zu seiner Entfernung setzt man zu dem Gemisch so lange gepulverte Bleiglätte, bis dieselbe auch beim kräftigen Umschütteln nicht mehr in weißes Bleisulfit verwandelt wird. Sobald dies geschehen, wird die ganze Masse auf dem Wasserbade abdestilliert, wobei man wiederum für gute Kühlung der Vorlage Sorge trägt. (Alle diese Operationen sind wegen der stark aggressiven Natur der entwickelten Dämpfe unter dem Abzuge auszuführen.) Das so erhaltene Präparat wird mit Chlorcalcium getrocknet und nochmals aus dem Wasserbade destilliert. Ausbeute ca. 35 g reines Acrolein.

Zur präparativen Darstellung von Acrolein in etwas größerem Maßstab haben A. Wohl und B. Mylo[2]) ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem dampfförmiges Glycerin durch die katalytische Wirkung erhitzten, wasserfreien Magnesiumsulfats zersetzt wird. Dazu erwies sich ein senkrecht stehendes, elektrisch geheiztes Metallrohr als sehr brauchbar, bei dem leicht durch Regulierung der Stromstärke die günstigste

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; Ber. 23 (1890) 1352; 35 (1902) 1136.

[2]) Ber. 45 (1912) 2046.

Reaktionstemperatur eingestellt und durch eine passend vorgelegte Kolonne unverbrauchtes Glycerin zu erneuter Umsetzung zurückgeführt werden kann. Man erhält dabei in etwa 5 Stunden aus 1,5 kg Glycerin 60% der Theorie an Acrolein, vollkommen frei von schwefliger Säure und auch sonst sehr rein (Sdp. 50—52°) und kann also in einem Arbeitstag etwa 1 kg Acrolein herstellen; ein besonderer Vorteil liegt noch darin, daß ohne Beeinträchtigung der Ausbeute auch verdünntes Glycerin verarbeitet werden kann. Die Apparatur und die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaßen:

Zur Zersetzung des Glycerins ist ein elektrisch geheiztes Kupferrohr mit Rücklaufvorrichtung geeignet, wie es in ähnlicher Anordnung von Bouvault [1]) für andere Zwecke verwendet worden ist. Die Länge des Rohres beträgt 95 cm, sein Durchmesser 35 mm. Der zur Heizung dienende Nickeldraht von ca. 60 m Länge und 1 mm Stärke (Widerstand ca. 30 Ohm) wird auf das mit einer 3 mm dicken Schicht von Asbestpapier isolierte Rohr so aufgewickelt, daß die Windungen an den Enden ca. 1 mm, in der Mitte des Rohres 2—3 mm Abstand haben. Dadurch wird eine gleichmäßige Temperatur des Rohres erzielt [2]), die für einen guten Verlauf der Reaktion unbedingt notwendig ist. Um die Wärmeabgabe nach außen einzuschränken, muß man es mit einer starken Schicht von Asbestpappe umgeben. Der untere Teil des Rohres trägt einen Flansch, der mittels Schrauben und zwischengelegter Asbestpappe die dichte Verbindung mit einem ca. 750 ccm fassenden Kupferkolben mit seitlichem Tubus [3]) gestattet; der obere Teil kann mit Hilfe einer seitlichen Abzweigung und eines Glasrohres, wie es aus der Abb. ersichtlich ist, mit dem unteren Tubus verbunden werden. Vor Anstellung des Versuches wird das Rohr auf gleichmäßige Temperaturbeschaffenheit geprüft und für die einzelnen Temperaturen die Stromstärke ermittelt.

Das Rohr wird mit 320—350 g entwässertem Magnesiumsulfat von ungefähr Erbsenkorngröße beschickt. Die passende Körnung läßt sich durch vorsichtiges Erhitzen von kristallisiertem Magnesiumsulfat erreichen, das in nicht zu dicker Schicht auf einer Pfanne ausgebreitet und während der Entwässerung ständig gerührt wird. Zu fein gekörntes Sulfat, durch welches das Rohr verstopft würde, muß durch Aussieben entfernt werden. A und B sind Kolonnen nach Hahn [4]), die eine sehr gute Trennung der Zersetzungsprodukte des Glycerins ohne sonderliche Über-

---

[1]) Bull. Soc. (4) 3 (1908) 120.

[2]) Nötigenfalls muß der Heizdraht an den Enden des Rohres, an welchen die Abkühlung beträchtlich ist, in doppelter oder dreifacher Lage gewickelt werden.

[3]) Der Apparat muß in seinen sämtlichen Teilen hart gelötet sein.

[4]) Ber. 43 (1919) 419.

wachung der Apparatur ermöglichen. Die Kolonne A ist mit gesättigter Kaliumchromatlösnng (Sdp. 104°), B mit Aceton gefüllt. C ist eine Mehrkugelkolonne mit Vakuummantel. Die Kolonne A verhindert ein Übergehen nnzersetzten Glycerins; durch die Kolonne B werden Wasser und Acrolein getrennt; mit Hilfe der Kolonne C werden die letzten Anteile von Wasser zurückgehalten. Das Bad D wird auf 120°, das Bad E auf 75—80° geheizt. Die Kühlschlange und die als Vorlage dienende

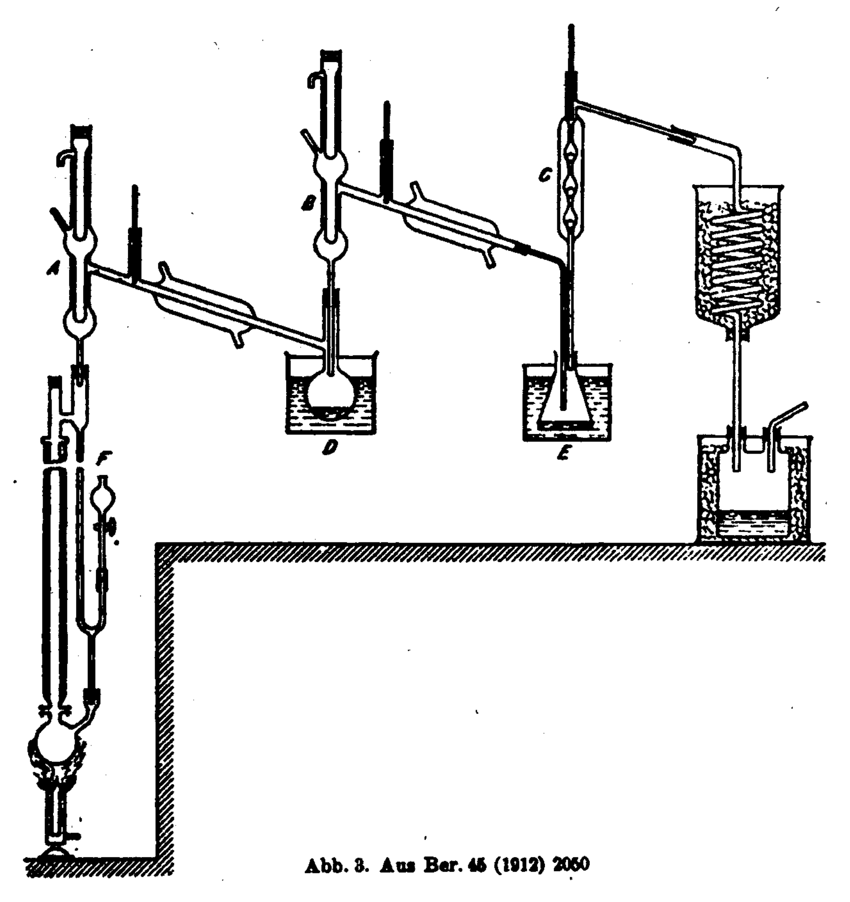


Abb. 3. Aus Ber. 45 (1912) 2060

Wulffsche Flasche, die mit dem Abzug in Verbindung steht, werden mit Eis gekühlt.

Die Temperatur des Katalysatorrohres soll 330—340° betragen (220 Volt, ca. 4,6 Amp.); sie wird mittels vorgelegten Widerstandes nach der Ampèrezahl[1]) eingestellt. Jetzt wird mit Hilfe des Tropftrichters F Glycerin (87proz.) in ziemlich lebhaftem Tempo in den mit einem Dreibrenner erhitzten Kupferkolben eingetröpfelt. In Kürze beginnt oben ein lebhafter Strom von Wasser, Acrolein und den übrigen

[1]) Bei Zunahme der Stromstärke um 0,1 Amp. betrug nach Beobachtungen von Wohl und Mylo die Temperatursteigerung ca. 10°.

Zersetzungsprodukten des Glycerins zu entweichen. Die Kolonne A soll nur schwach arbeiten und Glycerin von ihr nur in mäßiger Menge zurücktropfen. Das Thermometer der Kolonne A zeigt in der Regel 110 bis 120°; das der Kolonne B ca. 60°, das Thermometer von C 50 bis 52°. Die Reaktion ist dann in geregeltem Gang, wenn in der Kolonne A, worauf besonders zu achten ist, nur mäßige oder gar keine Entwicklung gelblichbrauner Dämpfe auftritt. Im anderen Fall ist entweder die Temperatur des Katalysatorrohres zu hoch oder, wenn diese richtig eingestellt war, die Menge des Glycerins zu klein und dementsprechend durch schnelleres Zutröpfeln zu vergrößern. Die Unregelmäßigkeit in der Zersetzung des Glycerins macht sich sofort durch ein Sinken des Thermometers in C bemerkbar, und das Acrolein ist dann durch Acetaldehyd verunreinigt. Wenn der Apparat richtig eingestellt ist, so verarbeitet er ohne sonderliche Überwachung 1,5 kg Glycerin in ca. 5 Stunden mit einer Ausbeute von 60% der Theorie an Acrolein, ohne daß innerhalb dieser Zeit der Katalysator erneuert zu werden braucht; war die Entwässerung genügend vorsichtig durchgeführt, so ist er auch noch länger wirksam.

Durch die beschriebene Apparatur, bei der das Rohprodukt sofort einer zweimaligen Destillation unterworfen wird, werden die Verluste an Acrolein durch unnötiges Stehenlassen in Gegenwart der übrigen Zersetzungsprodukte des Glycerins und dadurch bedingte Polymerisation auf ein Minimum herabgedrückt; auch wird das lästige Umgießen der Destillate vermieden.

Eigenschaften: Acrolein bildet eine heftig riechende, zu Tränen reizende Flüssigkeit vom Sdp. 52,4°. Es ist löslich in 2—3 Teilen Wasser, oxydiert sich leicht an der Luft zu Acrylsäure und polymerisiert sich beim Aufbewahren zu Disacryl. Die Polymerisation vollzieht sich im Lauf weniger Minuten, wenn man das Acrolein mit etwas Alkali oder einer Lösung von Cyankalium versetzt.

Crotonaldehyd, $H_3C \cdot CH{=}CH \cdot CHO$

Die Darstellung des Crotonaldehyds von Seyewetz und Bardin[1]) ist folgende:

Zu 200 g Acetaldehyd (95—100proz.), der auf 0° abgekühlt ist, fügt man langsam 50 ccm einer 15proz. Natriumsulfitlösung, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 2 oder 3° steigt. Wenn alles Sulfit zugefügt ist, steigt die Temperatur plötzlich und kann 40° erreichen; dies ist das Zeichen, daß die Reaktion beendet ist. Von dem Augenblick an, wo die Temperatursteigerung eingetreten ist, kühlt man

[1]) Compt. rend. 141 (1905) 259.

die Mischung energisch mit Eis, um die Temperatur so schnell als möglich wieder auf etwa 0° zu bringen, da andernfalls Gelbfärbung und Bildung von Aldehydharz eintritt. Wenn die Reaktion beendet ist, ist die Mischung zähflüssig und besitzt den Geruch des Crotonaldehydes. Man schüttelt dreimal mit Äther aus (einmal mit dem gleichen Volumen, zweimal mit der Hälfte) und destilliert dann den Äther ab. Es hinterbleibt ein gelbgefärbter Rückstand, der lebhaft nach Crotonaldehyd riecht.

Bei der Rektifikation gibt diese Flüssigkeit Äther, Acetaldehyd, dann einen zwischen 70° und 105° siedenden Anteil, der sich in zwei Schichten teilt. Die obere Schicht besteht aus Crotonaldehyd, die untere ist eine wässerige Lösung dieses Aldehydes. (Das Wasser kommt jedenfalls von Umsetzung während der Destillation.) Man trennt den Crotonaldehyd vom Wasser durch Sättigen des letzteren mit Chlorcalcium vollständig und rektifiziert schließlich noch einmal, indem man den zwischen 104 und 105° siedenden Anteil auffängt.

Ausbeute: etwa 49% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 104—105°. Riecht stark verdünnt obstartig, konzentrierter höchst stechend und acroleinartig. Färbt sich beim Aufbewahren bald gelb. Ziemlich löslich in Wasser. Liefert mit konzentrierter Bisulfitlösung eine kristallisierende Bisulfitverbindung, welche auf Zusatz von Soda den Aldehyd nicht wieder abscheidet.

Tiglinaldehyd,

$$H_3C-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CHO$$

Nach Lieben und Zeisel[1]) verfährt man folgendermaßen:

In einem eisernen Autoklaven oder in eisernen Verschlußröhren wird ein Gemenge von 250 ccm Propionaldehyd und 195 ccm Acetaldehyd und 545 ccm 27,7 proz. Natriumacetatlösung (ber. auf wasserfreies Natriumacetat) 24—30 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei tritt eine sehr merkliche Kontraktion des Gesamtvolumens und zugleich starke Vergrößerung der wässerigen Schicht ein, während die aufschwimmende ölige Schicht sich hellgelb färbt. Der gesamte Inhalt wird aus einem Kolben von 2 Liter Inhalt mit vorgelegtem Kühler destilliert, so lange mit den Wasserdämpfen noch Tiglinaldehyd ölförmig übergeht. Die von dem so erhaltenen rohen Tiglinaldehyd getrennte wässerige Schicht enthält noch Aldehyd, der durch erneute teilweise Destillation oder bequemer durch Aussalzen ölförmig abgeschieden und mit der

[1]) Monatsh. 7 (1887) 54.

Hauptportion vereinigt wird. Das noch sehr unreine Rohprodukt wird der fraktionierten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, das bei 115—120° übergehende Destillat gesondert aufgefangen, über Chlorcalcium getrocknet und unter Kohlensäure nochmals fraktioniert. Das hierbei zwischen 114 bis 116° Übergehende ist reiner Tiglinaldehyd.

Bei Verarbeitung von 360 g des Aldehydgemisches erhält man folgende Produkte:

Zurückgewonnener, der Kondensation entgangener Aldehyd (hauptsächlich Propionaldehyd) . .	80 g
Fraktion 115—120°	105 g
Mit Wasserdampf destilliertes, über 140° siedendes Öl	50 g
Zwischenfraktion, teils unter, teils über der Hauptfraktion:	10 g
Mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl	40 g

Die Ausbeute an annähernd reinem Kondensationsprodukt beträgt demnach etwa 37,5% (82,3% theoretisch) von der angewandten Aldehydmenge; der in beträchtlicher Menge zurückgewonnene Propionaldehyd ist natürlich direkt wieder zu einer folgenden Operation verwendbar.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von durchdringendem, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, welche bei 115—116° (unter 739 mm Druck) siedet. Spez. Gew. 0,871 (bei 15°). Löslich im 40—50-fachen Volumen Wasser.

Citral,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CHO$$

Geranial; Geraniumaldehyd

Nach Semmler und Tiemann[1]) verfährt man folgendermaßen: Man fügt zu einer Lösung von 20 g Kaliumbichromat in 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 200 ccm Wasser in einer Portion 30 g Geraniol, wobei man das Gemenge anfangs kalt hält und dann der allmählich eintretenden Selbsterwärmung überläßt. Bei fortwährendem kräftigen Umschütteln ist die Reaktion nach $^1/_2$ Stunde vollkommen beendigt. Beim Zusammenbringen des Geraniols mit dem Chromsäuregemisch tritt sofort Gelbfärbung und allmählich eine durch Nebenreaktionen veranlaßte Dunkelfärbung des Öles ein. Nach Beendigung der Einwirkung des Chromsäuregemisches auf das Geraniol destilliert man, nachdem man das Ganze vorher schwach alkalisch gemacht hat, mit Wasserdämpfen ab. Es destilliert dabei ein angenehm nach Orangen und Zitro-

[1]) Ber. **23** (1890) 2966; **24** (1891) 201; **26** (1803) 2710, 2719.

nen riechendes Öl über. Die Ölschicht wird sofort abgehoben und mit frisch bereiteter Natrimnbisnlfitlösung geschüttelt. Nach wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei. Nach kurzem Stehen an einem kühlen Ort saugt man die Natriumbisulfitverbindung ab, preßt zwischen Filtrierpapier und zieht die zurückbleibenden Kristalle mit Äther aus, um das anhaftende Öl zu entfernen. Es bleiben schneeweiße Kristalle zurück.

Um aus der Bisulfitverbindung den Aldehyd zu gewinnen, setzt man Natriumkarbonat im Überschuß zu und destilliert mit Wasserdämpfen ab. Mit den Wasserdämpfen geht ein wasserhelles, farbloses Öl über, welches abgehoben und über Chlorcalcium getrocknet wird.

Auch aus dem technischen Lemonöl läßt sich Citral ohne Schwierigkeit gewinnen[1]). Dasselbe enthält den Aldehyd bereits fertig gebildet. Durch Schütteln mit Bisulfitlösung usf. ist er rein zu isolieren.

Eigenschaften: Wasserhelle, farblose Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch. Sdp. 224—228° (unter Atmosphärendruck). Spez. Gew. 0,8868 (bei 20°).

Glykolaldehyd,

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CHO \end{array}$$

Oxyessigsäurealdehyd

Eine wässerige Lösung von Glykolaldehyd erhält man in einfacher Weise nach Marckwald und Ellinger[2]). Man kocht Glykolacetal (s. S. 71) mit etwa der gleichen Menge Wasser und einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei es vorteilhaft ist, einen Teil des entstehenden Alkohols abdestillieren zu lassen. Die beiden Flüssigkeitsschichten vermischen sich nach kurzem Kochen und man erkennt das Ende der Verseifung daran, daß in einer Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Wasser eine Abscheidung von Öltröpfchen nicht mehr stattfindet. Destilliert man nunmehr die Flüssigkeit, so geht zuerst der Alkohol über, der sehr wenig von dem Aldehyd enthält; dann destilliert ein Gemenge von Wasser und Glykolaldehyd über, bis schließlich im Rückstand Zersetzung eintritt. Man kann nach diesem Verfahren leicht völlig reine und verhältnismäßig konz. Lösungen des Glykolaldehydes bereiten, wenn man die Spaltung des Acetals durch Schwefelsäure bewirkt, den Alkohol abdestilliert und die Schwefelsäure durch Bariumkarbonat wieder entfernt.

---

[1]) Tiemann, Ber. 31 (1898) 2317.

[2]) Ber. 25 (1892) 2984.

Die Reindarstellung von Glykolaldehyd gelingt auf diese Weise nicht. Um wasserfreien Glykolaldehyd zu erhalten, zersetzt man nach Fenton und Jackson[1]) Dioxymaleinsäure mit wenig Wasser bei 50—60° und dampft dann in starkem Vakuum das Wasser bei 40° ab. Man steigert nun die Temperatur allmählich und erhält bei 100° ein sirupdickes Destillat, das allmählich kristallisiert.

Eigenschaften: Farblose, schiefe Platten vom Schmp. 95 bis 97°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in Äther. Etwas flüchtig mit Wasser- und Alkoholdämpfen.

Die wässerige Lösung färbt sich beim Erwärmen mit Alkalien gelb wie eine Zuckerlösung. Sie reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte. Äther entzieht ihr keine Spur des Aldehyds.

Chloracetal,

$$H_2\underset{Cl}{C}-\underset{H}{C}<\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Chloracetaldehyd-diäthylacetal

I. Aus Dichloräther

Auf Grund einer von Lieben[2]) stammenden Methode verfährt man nach H. Erdmann[3]) folgendermaßen:

84 g in Scheiben geschnittenes Natrium werden in 1 Liter absoluten Alkohol, der sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, allmählich eingetragen; schließlich wird noch bis zum Verschwinden des Metalles auf dem Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten stellt man den Kolben in Eiswasser und läßt unter Umschütteln aus einem Tropftrichter 500 g Dichloräther eintropfen. Es findet sofort Abscheidung von Chlornatrium statt, und der scharfe Geruch des Dichloräthers verwandelt sich in einen angenehmen, erfrischenden. Nachdem der gesamte Dichloräther eingetragen ist, erhitzt man 6 Stunden lang im Wasserbade am Rückflußkühler, um die Reaktion zu vollenden, und behandelt die erkaltete Mischung mit Wasser. Das hiebei abgeschiedene braungelb gefärbte Öl kocht man 5 Stunden mit konz. wässeriger Kalilauge am Rückflußkühler, trennt es im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit und wäscht es mit Wasser und Chlorcalciumlösung, um es vom Alkohol zu befreien. Man trocknet dann mit Chlorcalcium und fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 156 und 160° übergeht. Ausbeute 400 g Monochloracetal.

[1]) J. Chem. Soc. 75 (1899) 575.

[2]) Ann. 146 (1868) 193.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

II. Aus Alkohol

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

Eine dreifach tubulierte Wulffsche Flasche wird mit 1 Liter 99proz. Alkohol beschickt. In die Tuben wird mittels Stopfen ein Gaszuleitungsrohr, ein Thermometer und ein Luftkühlrohr eingesetzt, worauf man den ganzen Apparat in ein Kühlgefäß stellt. Dieses ist mit kontinuierlichem Wasserzufluß und -abfluß versehen. Nun leitet man so lange Chlor in den Alkohol ein, bis das spez. Gew. der Flüssigkeit 1,028 (bei 25°) beträgt, wozu etwa 450 g Chlor nötig sind. Die chlorierte Flüssigkeit wird mit $^1/_2$ Liter Alkohol vermischt und 3 Stunden am Rückflußkühler auf etwa 70° erhitzt. Man fügt dann Marmorstücke hinzu und trägt nach 24stündigem Stehen noch so lange Schlemmkreide ein, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt. Unter fortwährendem Umschütteln läßt man dann aus einem Tropftrichter Wasser zutropfen und destilliert schließlich das Gemisch mit Wasserdampf so lange, bis keine Öltropfen mehr übergehen. Im Destillat wird das Chloracetal durch weiteren Wasserzusatz abgeschieden. Die Ölschicht wird von der wässerigen Schicht getrennt und diese mit Kochsalz gesättigt, wodurch noch eine kleine Menge des Öles abgeschieden wird.

Das so erhaltene Chlorierungsprodukt wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei erhält man etwa 235 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 153—180°. Aus ihr wird durch nochmalige Destillation das Monochloracetal rein erhalten. Ausbeute ca. 200 g.

Eigenschaften: Wasserhelle, farblose Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch, die bei 156,8° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,026 besitzt.

Glykolacetal,

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ HC{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \end{array}$$

Nach einer durch Marckwald und Ellinger[2]) etwas modifizierten Methode von Pinner[3]) verfährt man folgendermaßen: Man erhitzt in einem kleinen eisernen Autoklaven 100 g Chloracetal (s. S. 70), 100 ccm Alkohol und 40 g gepulvertes Ätzkali 12 Stunden lang auf 160 bis 180°. Das Reaktionsprodukt gießt man in Wasser, schüttelt mit Äther aus und erhitzt den nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden Rückstand nochmals mit 10 g Ätzkali und 25 ccm Alkohol

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. 25 (1892) 2984.
[3]) Ber. 5 (1872) 150.

auf 160°. Das Gemisch bringt man wieder in Wasser, schüttelt mit Äther aus und destilliert den nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibenden Rückstand.

Eigenschaften: Farblose, wie Acetal riechende Flüssigkeit, die bei 167° siedet. Durch Einwirkung verdünnter Säuren entsteht Glykolaldehyd.

Aceton, $H_3C—CO—CH_3$

Dimethylketon

Um ganz reines Aceton aus dem technischen Präparat zu erhalten, stellt man aus letzterem die Natriumbisulfitverbindung dar und zerlegt sie wieder mittels Soda.

Man schüttelt das Aceton mit einem ziemlich großen Überschuß von konz. Natriumsulfitlösung. Unter beträchtlicher Wärmeentwicklung entsteht zunächst eine Lösung; beim Erkalten scheidet sich die Natriumbisulfitverbindung in schönen Kristallblättchen ab. Sie wird abgesaugt, mit etwas Natriumbisulfitlösung gewaschen, dann gut abgepreßt und in überschüssige Sodalösung eingetragen, worauf das reine Aceton abdestilliert wird. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid wird es nochmals destilliert.

Handelt es sich nur darum, Gehalt an Säure, Methylalkohol und Wasser zu entfernen, so schüttelt man das Aceton zunächst mit Pottaschelösung, filtriert, destilliert, trocknet über Calciumchlorid und destilliert neuerdings.

Eigenschaften: Leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Sdp. 56,3°; spez. Gew. 0,812 bei 0°. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar.

Prüfung

Nichtflüchtiger Anteil. 30 g dürfen beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

Reduzierende Substanzen. Wird das Aceton mit 0,1proz. Lösung von Permanganat behandelt, so soll die Farbe mindestens mehrere Minuten lang bestehen bleiben.

Säure: Blaues Lackmuspapier darf nicht gerötet werden.

Wasser: Man mischt 50 ccm des zu prüfenden Acetons mit 50 ccm Petroläther (Sdp. 40—60°). Wenn Wasser vorhanden ist, bilden sich zwei Schichten, andernfalls entsteht eine klare Lösung.

Monochloraceton, $H_3C-CO-CH_2Cl$

I. Darstellung aus Aceton und Chlor

Die Darstellung von Monochloraceton geschieht nach Fritsch[1]) in folgender Weise:

Eine vierfach tubulierte Wulffsche Flasche wird mit 500 g Aceton vom Sdp. 56—58° und 125 g Marmor beschickt. In den vier Tuben befestigt man mittels Stopfen ein Chlorzuleitungsrohr, ein Thermometer, einen Tropftrichter und einen Vorstoß für einen Rückflußkühler. Der so vorbereitete Apparat wird in ein Kühlgefäß eingestellt, welches mit kontinuierlichem Wasserzufluß und -abfluß eingerichtet ist. Nun leitet man einen mäßigen Chlorstrom ein und läßt gleichzeitig sehr langsam 315 ccm Wasser zutropfen. Die Temperatur darf nicht über 30° steigen, aber auch nicht unter 10° sinken.

Der Chlorstrom wird abgestellt, wenn nur noch wenige Stücke Marmor vorhanden sind; dann läßt man das Chlorierungsprodukt bei etwa 40° einige Stunden stehen, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist. Während dieser Zeit ist darauf zu achten, daß immer noch Marmor in der Flasche vorhanden ist; sollte er nahezu aufgebraucht sein, so gibt man noch einige Stücke zu dem Chlorierungsprodukt. Nach Ablauf der Kohlensäureentwicklung gießt man von dem unveränderten Marmor ab und trennt beide Schichten durch den Scheidetrichter. Die obere Schicht enthält das Monochloraceton nebst überschüssigem Aceton, die untere im wesentlichen eine konz. Chlorcalciumlösung, nur sehr wenig Monochloraceton und den kleineren Teil des unverbrauchten Acetons.

Aus dem rohen Monochloraceton erhält man durch fraktionierte Destillation das reine Monochloraceton mit dem Sdp. 118—120°. Der Nachlauf ist ein Gemisch von Mono- und Dichloraceton und kann auf Pentachloraceton (s. dort) verarbeitet werden.

Bezüglich des chemischen Vorganges ist zu bemerken, daß der Zusatz von Marmor den Zweck hat, die kondensierende Wirkung der entstehenden Salzsäure zu verhindern; durch das zutropfende Wasser wird das Chlorcalcium in Lösung gebracht. Die gesamte Menge Wasser darf nicht von vornherein auf einmal zugesetzt werden, da sonst das Chlor, besonders bei starker Abkühlung, lange Zeit ganz ohne Kohlensäureentwicklung absorbiert wird. Läßt man dann das Gefäß einige Zeit stehen, so tritt die Reaktion plötzlich sehr stürmisch ein. Ist einmal zu viel Wasser eingeflossen, was an der durch Chlor bewirkten Gelbfärbung der Flüssigkeit erkennbar ist, so stellt man das Kühlwasser ab. Nach

[1]) Ann. 279 (1894) 313.

kurzer Zeit steigt dann die Temperatur und bei etwa 25° tritt Entfärbung ein. Bei der Chlorierung selbst kann die Temperatur zwischen 10° und 30° liegen.

Nach A. Kling[1]) empfiehlt es sich, die Reaktion bei 60° auszuführen, da die intermediär gebildete unterchlorige Säure das wirkende Agens ist und diese bei genannter Temperatur sofort wieder zerfällt. Genannter Autor betont besonders, daß unter diesen erwähnten Bedingungen keine explosionsähnlichen Erscheinungen auftreten.

II. Darstellung durch Elektrolyse

Zur Darstellung des Monochloracetons[2]) verwendet man nach Richard eine Mischung von gleichen Raumteilen Aceton und konz. Salzsäure (22° Baumé). Die Elektrolyse wird bei Zimmertemperatur mit Platinelektroden zur Ausführung gebracht. Ein Diaphragma ist entbehrlich, da Chloraceton kathodisch am Platin nur schwer reduziert wird. Erhöhung der Temperatur ist schädlich, es ist daher für gute Kühlung Sorge zu tragen. Bei der Stromdichte von 3,6 Amp. pro Quadratdezimeter erhält man das Chloraceton mit einer Stromausbeute von rund 80% der Theorie. Die Verluste sind auf Kosten der Oxydation des Acetons und Bildung von gasförmigem Chlor zu setzen. Durch Steigerung der Konzentration an Aceton (2 Teile Aceton auf 1 Teil konz. Salzsäure) und der Stromstärke (D Amp./qdm. = 7,2) läßt sich eine vollständige Ausnutzung des elektrolytischen Chlors erzielen. Die Ausbeute steigt bis auf 95,7%, das erhaltene Rohprodukt ist jedoch nicht so rein.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von heftigem, zu Tränen reizendem Geruch. Sdp. 119°; spez. Gew. 1,154 (bei 15°).

Sym. Dichloraceton, $ClH_2C—CO—CH_2Cl$

Nach Erlenbach[3]) verfährt man zur Darstellung von sym. Dichloraceton folgendermaßen:

In einen Literkolben bringt man 100 g Dichlorhydrin und in einer Portion 80 g sehr fein gepulvertes Kaliumdichromat. Zu dem Gemisch wird im Laufe eines Tages eine kalte Mischung von 65 ccm konz. Schwefelsäure mit 150 ccm Wasser in kleinen Portionen hinzugegeben, wobei der in Eiswasser gut gekühlte Kolbeninhalt häufig und kräftig umgeschüttelt wird. Anfänglich wird fast die ganze Chromsäure nur zur

[1]) Bull. Soc. (3) 33 (1905) 322.

[2]) Compt. rend. 133 (1901) 878 und Hahn-Moser, „Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie", S. 87.

[3]) Ann. 269 (1892) 46.

Bildung von Dichloraceton verbraucht; erst gegen Ende der Reaktion bilden sich größere Mengen Kohlensäure. Es ist nicht ratsam, das Gemisch über Nacht stehen zu lassen, wenn noch unangegriffenes Kaliumdichromat vorhanden ist; läßt sich dieses nicht mehr ganz zur Reaktion bringen, so reduziert man den unveränderten Rest durch langsamen Zusatz von Alkohol unter kräftigem Umschütteln. Man läßt dann das Ganze über Nacht stehen, hebt die auf der Chromalaunlösung schwimmende Ölschicht ab und schüttelt die wässerige Lösung 3—4mal mit Äther aus. Das abgehobene und nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Öl wird mit der $1^1/_2$—2fachen Menge einer konz. Lösung von Natriumbisnlfit geschüttelt, wobei sich die Ölschicht bedeutend vermindert und eine starke Wärmeentwicklung eintritt. Hat sich die Flüssigkeit auf 30—35° abgekühlt, so hebt man das unveränderte Dichlorhydrin ab, zieht wieder 3—4mal mit Äther aus und stellt das Gefäß in Eis. Nach kürzer Zeit beginnt die Kristallisation und die Flüssigkeit erstarrt zu einem Kristallbrei, der abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen wird. Man erwärmt die Kristalle dann in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler, und läßt, wenn keine schweflige Säure mehr entweicht, auf ca. 30° erkalten. Von dem am Boden sich ansammelnden Öl wird abgegossen und die Flüssigkeit einige Male mit Äther ausgezogen. Die Ätherauszüge werden mit dem abgeschiedenen Dichloraceton vereinigt, mit Chlorcalcium entwässert, der Äther abdestilliert und das Dichloraceton für sich destilliert, wobei alles bei 172° übergeht.

Die von den Kristallen der Natriumbisulfitverbindung abgesaugte Flüssigkeit, welche noch etwas Doppelverbindung gelöst enthält, wird nach und nach mit dem halben Volumen kalter 50proz. Schwefelsäure versetzt und am Rückflußkühler erwärmt, bis die schweflige Säure entwichen ist; dann wird das Dichloraceton mit Wasserdampf überdestilliert, das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium entwässert und der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers für sich destilliert.

Die ätherischen Auszüge, welche das unangegriffene Dichlorhydrin enthalten, werden zur Wiedergewinnung desselben mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand fraktioniert.

Von 300 g Dichlorhydrin werden 160 g nach der Oxydation zurückgewonnen. Die 140 g, welche oxydiert sind, geben 80 g reines Dichloraceton (67 g aus der kristallisierten Bisulfitverbindung und 13 g aus der Mutterlauge), d. i. eine Ausbeute von ca. 57% vom Gewicht des in Reaktion getretenen Dichlorhydrins.

Eigenschaften: Sehr heftig riechende Nadeln oder rhombische

Tafeln, die bei 43° schmelzen. Sdp. 173—173,4 (korr. bei 759 mm); schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Pentachloraceton, $Cl_3C—CO—CHCl_2$

Nach Fritsch[1] werden 400 g des Gemenges von Mono- und Dichloraceton (s. unter Monochloraceton) in einem mit langem Luftkühlrohr versehenen Kolben im direkten Sonnenlicht mit trockenem Chlor behandelt; anfangs tritt Selbsterwärmung ein, späterhin wird die Einwirkung des Chlors durch Erhitzen des Kolbens im siedenden Wasserbade unterstützt. Man unterbricht die Chlorierung, wenn sichtlich kein Chlor mehr aufgenommen wird.

Bei der fraktionierten Destillation geht der Hauptteil zwischen 190° und 210° über. Die Fraktion 190—195° enthält das Pentachloraceton. Ausbeute gegen 200 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 192° bei 753 mm und vom spez. Gew. 1,69 (bei 15°). Der Geruch der Verbindung ist ähnlich demjenigen des Chlors.

Methyl-äthyl-keton, $H_3C—CO—CH_2 \cdot CH_3$

Butanon

Methyläthylketon in größeren Mengen im Laboratorium darzustellen ist nicht lohnend. In kleineren Mengen kann man das Präparat (rein) nach folgender Vorschrift von Böcking[2] erhalten:

Man kocht 100 g Methylacetessigester einige Zeit am Rückflußkühler mit 25 g Schwefelsäure (20proz.), destilliert dann das Keton zusammen mit dem Alkohol ab, bis das Thermometer auf 100° gestiegen ist, und isoliert es über die Natriumbisulfitverbindung, wie beim Aceton beschrieben.

Um Methyläthylketon vollkommen zu trocknen, vermischt man es nach R. Adams[3] mit etwa ein Zehntel seines Gewichts Chlorcalcium, läßt es einen Tag lang darüber stehen und gießt es dann auf eine neue Portion Chlorcalcium, über der es bis zu seiner Verwendung verbleibt. Das zu dieser letzten Trocknung verwendete Chlorcalcium läßt sich zum Vortrocknen einer zweiten Portion Keton verwenden.

---

[1]) Ann. 279 (1894) 317.

[2]) Ann. 204 (1880) 17.

[3]) J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1286.

Eigenschaften: Ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 77 bis 78° (unkorr.), nach K. Blendermann 81°, siedet und bei 13° das spez. Gew. 0,8125 besitzt. Mit Wasser mischbar.

Diäthylketon, $H_3C \cdot CH_2—CO—CH_2 \cdot CH_3$

Für die Darstellung von Diäthylketon gibt Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Ein erwärmter trockener Kolben von $^1/_4$ Liter Inhalt wird mit 160 g wasserfreiem Eisenchlorid beschickt. Dazu gießt man 100 g Propionylchlorid und verbindet sofort mit einem Rückflußkühler. Von selbst beginnt sogleich eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff, welche man, wenn sie zu heftig wird, durch Abkühlen des Kolbens mäßigt. Läßt zum Schluß die Reaktion nach, so schüttelt man den Kolben und erwärmt ihn auf ca. 60°. Nachdem man ungefähr 1 Mol. Chlorwasserstoff aus 2 Mol. Propionylchlorid erhalten hat, findet eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd statt, was man daran erkennt, daß das Gas nicht mehr von Wasser aufgenommen wird. Jetzt unterbricht man die Reaktion, kühlt den Kolben gut ab und gießt die zähe Flüssigkeit allmählich in Eiswasser. Das Reaktionsprodukt sinkt zuerst in dem Wasser zu Boden, aber bald wird es durch Kohlendioxydblasen an die Oberfläche getrieben. Nach Ablauf der Reaktion trennt man das Öl im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit, wäscht es mit Wasser und unterwirft es der Destillation. Als erste Fraktion geht ein auf Wasser schwimmendes Öl von sehr angenehmem Geruch über. Dasselbe wird über Chlorcalcium getrocknet.

Die Ausbeute beträgt bei gut geleiteter Ausführung etwa 34% der Theorie. Ein Teil des Propionsäurechlorides entzieht sich der Reaktion und findet sich in der wässerigen Flüssigkeit als Propionsäure. Außerdem entstehen auch höher siedende Fraktionen.

Der bei der Reaktion sich abspielende chemische Vorgang besteht darin, daß sich unter dem Einfluß des wasserfreien Eisenchlorides das Propionylchlorid zu Propionylpropionsäurechlorid kondensiert:

$$2\,CH_3 \cdot CH_2 \cdot COCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH{<}{}^{CH_3}_{COCl} + HCl.$$

Dieses Chlorid zerfällt durch Wasser in Salzsäure, Kohlensäure und Diäthylketon.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; Bull. Soc. (2) 50 (1888) 366; C. B. 1888, 1483.

Eigenschaften: Angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 102,7° unter 760 mm Druck siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,8335 besitzt.

Pinakolin,

$$H_3C{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C{\leqslant}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung von Pinakolin behandelt man nach Scholl und Schibig[1]) wasserfreies Pinakon mit konz. Schwefelsäure bei 0°, gießt das Produkt auf Eis, extrahiert mit Äther, trocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche bei 106° (Thermometer ganz im Dampf) siedet. Spez. Gew. 0,8265 (bei 0°). In Wasser wenig löslich.

Cyklopentanon,

$$\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\|\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!\!>\!CO$$

Zur Gewinnung von Cyklopentanon verfährt man nach einem Patente der Firma Friedr. Bayer & Co.[2]) folgendermaßen:

Man durchmischt 500 Gewichtsteile Adipinsäure mit 20 Gewichtsteilen fein gepulvertem, kristallisiertem Bariumhydroxyd und bringt das Gemisch in einer tubulierten Retorte mittels eines Luft- oder Paraffinbades ganz allmählich auf 290—295°. Auf dieser Temperatur hält man die Betorte so lange, als noch ein Destillat übergeht; dann salzt man aus der in der Vorlage befindlichen Flüssigkeit das Keton durch Zusatz von trockenem Natriumkarbonat aus und trennt die beiden Flüssigkeitsschichten nach kurzem Stehen mittels Scheidetrichter. Nach dem Trocknen durch Calciumchlorid wird das Produkt unter Anwendung eines Fraktionieraufsatzes rektifiziert. Ausbeute: 70% oder mehr.

Eigenschaften: Cyklopentanon bildet ein wasserhelles Öl vom Sdp. 130—130,5°.

---

[1]) Ber. 28 (1895) 1364.

[2]) D. R. P. 256 622, Kl. 12/0.

Cykloheptanon,

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \!\!>\! CO$$

Suberon

I. Aus korksaurem Calcium

Die Darstellung von Cykloheptanon erfolgt zweckmäßig nach der folgenden Vorschrift von Wislicenus und Mager[1]) durch Erhitzen von korksaurem Calcium gemäß folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2-CO_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2-CO_2 \end{array} \!\!>\! Ca = \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} \!\!>\! CO + CaCO_3 .$$

In kleinen tubulierten Retorten von schwer schmelzbarem Glase werden je 15 g korksauren Calciums der trockenen Destillation unterworfen und dabei die Retortenkugeln durch in zwei Hälften zerlegbare, mittels Scharnier verbundene Hüllen aus Eisenblech der direkten Einwirkung der Flamme entzogen.

Die abgehenden Dämpfe werden in einem gewöhnlichen Kühler kondensiert und die Destillate in Vorlagen aufgefangen, welche dicht mit dem Kühlrohre verbunden sind. Das Destillationsprodukt besteht (außer Wasser) aus einem braunen, grün fluoreszierenden Öl, das unangenehm teerartig riecht. Es beginnt bei 70° zu sieden, doch steigt die Temperatur rasch bis gegen 170°, von wo bis 190° die größte Menge als hellgrünes Öl übergeht. Als Rückstand bleibt eine schwärzliche, teerartige Flüssigkeit, welche sich bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Die zuerst von 70° an destillierende Fraktion besteht größtenteils aus Hexan, der zwischen 170—190° übergehende Anteil dagegen aus Suberon. Das vom Hexan befreite Rohdestillat wird nun im Wasserdampfstrome destilliert, wobei sich das Suberon als hellgrünes Öl in der Vorlage ansammelt. Dasselbe wird vom Wasser durch Ausäthern getrennt und nach dem Abdestillieren des Äthers mit konz. Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Das Ganze erstarrt zu einem hellgelben Brei perlmutterglänzender Blättchen, welche durch Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther schneeweiß werden und beim Erwärmen mit Sodalösung das reine Suberon als farbloses, angenehm pfefferminzartig riechendes Öl abscheiden. Die Ausbeute an mit Wasserdampf destilliertem Suberon beträgt nach Wislicenus und Mager 18% vom Gewicht des angewendeten korksauren Calciums, gleich 35% der theoretischen Ausbeute. Für die Erzielung einer leidlichen Ausbeute ist die Art des

[1]) Ann. 275 (1893) 357.

Erhitzens sehr wesentlich; bei der Destillation ohne Metallhüllen gewannen Wislicenus und Mager nur 9—10% (bezogen auf das Gewicht des korksauren Kalks).

II. Aus Korksäure[1])

200 Teile Korksäure werden mit Eisenmehl vermischt und in einer Retorte im Luftbade so lange auf 320—325° erhitzt, bis kein Destillat mehr übergeht. Nach der Abscheidung des Wassers durch Zusatz calcinierter Soda wird das in guter Ausbeute erhaltene Keton der Destillation unterworfen.

Eigenschaften: Angenehm pfefferminzartig riechendes Öl vom Sdp. 179—181°. Verbindet sich beim Schütteln mit Natriumbisulfit sofort mit diesem Salz.

Mesityloxyd, $(CH_3)_2 \cdot C{=}CH \cdot CO \cdot CH_3$

Isopropylidenaceton

Mesityloxyd erhält man in guter Ausbeute nach Freer und Lachmann[2]), wenn man reines, wasserfreies Aceton unter Kühlung in einer Kältemischung mit Chlorwasserstoff sättigt, die Flüssigkeit etwa $^1/_2$ Stunde stehen läßt und dann in Eiswasser gießt. Das ausgeschiedene Mesityloxyd wird dann mit Wasser und verdünntem Alkali gewaschen und nach dem Trocknen fraktioniert. Das Mesityloxyd geht bei 128 bis 131° über.

Eigenschaften: Farblose, stark nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit vom Sdp. 128,39° (korr.) und vom spez. Gew. 0,8612 (bei 12°). Wenig löslich in Wasser; mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar.

Phoron,

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>C{=}CH \cdot CO \cdot CH{=}C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Diisopropyliden-aceton

Man sättigt nach Claisen[3]) reines Aceton unter Kühlung mit Chlorwasserstoff, überläßt die Flüssigkeit etwa 3 Wochen sich selbst und versetzt sie dann mit Waser. Das ausgeschiedene Öl wird mit Wasser gewaschen und dann portionsweise noch mit Wasser unter Zusatz von so viel wässeriger Natronlauge durchgeschüttelt, daß das vorher schwarzbraune, in Wasser untersinkende Öl sich als hellbraune Schicht

[1]) D. R. P. 256 622, Kl. 12/0.

[2]) Am. Chem. J. 19 (1897) 887.

[3]) Ann. 180 (1876) 4.

leicht auf dem Wasser abscheidet. Das abgehobene Öl wird über Kreidestücken in einem Wasserdampfstrom destilliert; die mit den Wasserdämpfen leicht flüchtigen Kondensationsprodukte gehen dabei als vollkommen klares, gelb gefärbtes, auf dem Wasser schwimmendes Liquidum über, während eine beträchtliche Menge brauner, harziger Substanzen im Rückstand verbleibt. Das übergehende Gemenge von Mesityloxyd und Phoron ist dann aber noch nicht salzsäurefrei, sondern hält eine geringe Menge hiervon hartnäckig zurück, die bei längerem Stehen des Destillates wiederum Kondensation und Bräunung desselben bewirkt. Man entfernt deshalb zweckmäßig auch noch diese Spur Salzsäure durch Zusatz einer geringen Menge alkoholischen Kalis, nimmt letzteres durch Ausschütteln mit Wasser weg, hebt ab, trocknet mit Chlorcalcium und trennt durch fraktionierte Destillation. Aus der zwischen 120 und 140° siedenden Fraktion läßt sich durch Rektifikation Mesityloxyd gewinnen. Die bei 180—200° übergehende Portion erstarrt in einem Kältegemisch zu einem Kristallbrei. Gießt man das Flüssiggebliebene ab, unterwirft es abermals der Destillation und fängt das bei 188—194° Übergehende für sich auf, so erhält man in einem Kältegemisch noch eine zweite Kristallisation. Bei Rektifikation des erhaltenen kristallisierten Phorons geht die größte Menge bei ca. 195° über.

Eigenschaften: Große, gelblichgrüne Prismen vom Schmp. 28°. Sdp. 197,2° (bei 743,3 mm Druck); spez. Gew. 0,8850 (bei 20°). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol.

Pseudojonon,

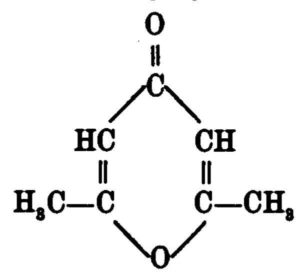
$$H_3C \cdot CO \cdot CH{=}CH \cdot CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH{=}C\langle^{CH_3}_{CH_3}$$

Nach Tiemann und Krüger[1]) mischt man 65 ccm Aceton und 50 g Citral mit 1 Liter gesättigtem Barytwasser und läßt unter fleißigem Umschütteln die Flüssigkeit mehrere Tage stehen. Dann äthert man aus und unterwirft nach Abdampfen des Äthers den Rückstand unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation. Die unter 12 mm Druck bei 138—155° übergehende Fraktion fängt man gesondert auf. Man vertreibt aus ihr durch einen mäßigen Dampfstrom unverändertes Citral, Aceton und flüchtige Kondensationsprodukte und fraktioniert das zurückbleibende Öl nochmals im Vakuum. Die unter 12 mm Druck bei 143—145° siedende Fraktion besteht aus Pseudojonon.

Eigenschaften: Wasserhelles Öl vom spez. Gew. 0,9044. Besitzt einen eigenartigen, aber nicht sehr ausgesprochenen Geruch.

[1]) Ber. 26 (1893) 2692.

Dimethylpyron,



Man erhitzt nach R. Willstätter und R. Pummerer[1]) Dehydracetsäure mit etwa dem dreifachen Gewichte konz. Salzsäure 1 Stunde am Rückflußkühler; da Dehydracetsäure mit Salzsäuredampf flüchtig ist, muß ein etwa im Kühler auftretendes Sublimat in die Flüssigkeit zurückgestoßen werden. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade fast ganz zur Trockene eingedampft, dann wird in wenig Wasser aufgenommen, mit fester Soda neutralisiert und konzentriert, bis sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Dimethylpyronkristalle bilden. Vorher schon am Rande der Schale auftretende Kristalle müssen zeitweise in Flüssigkeit hineingestoßen werden, da sonst Verluste durch Sublimation entstehen. Die erste, sehr reichliche Kristallisation ist reines Dimethylpyron vom Schmp. 132°. Eine zweite und dritte, durch allmähliches, vorsichtiges Eindunsten erhaltene, ist durch Kochsalz verunreinigt, das durch Umkristallisieren aus Essigsäure beseitigt wird. Die Ausbeute ist sehr zufriedenstellend.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 132°. Sublimiert (schon gegen 80°) in langen Nadeln; siedet bei 248—249° (unter 713 mm Druck). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Äther.

Glyoxal,

HC=O
||
HC=O

Die Darstellung von Glyoxal kann nach Lubawin[2]) folgendermaßen geschehen: In einen hohen Glaszylinder von 1/4 Liter Inhalt werden mittels eines Trichterrohrs, das bis auf den Boden reicht, zuerst 160 ccm 50% Acetaldehyd, dann 20 ccm Wasser, endlich 64 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,37), die man vorher mit 2,5 ccm roter rauchender Salpetersäure vermischt hat, so eingegossen, daß die verschiedenen Flüssig-

[1]) Ber. 38 (1905) 1461; Dissertation, München 1905.

[2]) Ber. 10 (1877) 1366; 14 (1881) 1713, 2685; Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1881, 329, 495.

keitsschichten sich möglichst wenig vermischen. Man beschickt mehrere Zylinder in dieser Weise und läßt sie an einem kühlen Ort stehen. Nach 5—8 Tagen verdunstet man die homogen gewordene, farblose Lösung bei 25—30 mm Druck[1]). Den sirupösen Rückstand vermischt man mit dem dreifachen Volumen einer konz. Lösung von Natriumbisulfit und überläßt die Mischung mehrere Stunden sich selbst. Hierbei bedecken sich die Wände des Gefäßes mit weißen Kristallkrusten. Man löst dieselben in einer ganz kleinen Menge kochenden Wassers auf und läßt erkalten. Auf diese Weise erhält man schöne Kristalle der Natriumbisulfitverbindung, welche, noch einmal aus Wasser umkristallisiert, rein sind.

Zur Darstellung des freien Glyoxals vermischt man in einer Schale die konz. Auflösung der Natriumbisulfitverbindung mit Chlorbarium und läßt die Flüssigkeit einige Tage stehen. Es sammeln sich nach und nach an den Wänden der Schale harte Kristallkrusten, welche durch ein- oder zweimaliges Umkristallisieren völlig reine Bariumbisulfitverbindung des Glyoxals ergeben.

20 g der Bariumbisulfitverbindung löst man in 100 ccm Wasser und versetzt mit der zur Fällung des Bariums gerade hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure. Verbraucht werden ungefähr 3 ccm konz. Säure. Nun filtriert man vom ausgefallenen schwefelsauren Barium ab und dampft in einem Platinschälchen bei 100° zur Trockene. Man erhält so das Glyoxal als eine feste, durchsichtige und schwach gelblich gefärbte Masse, die noch wasserhaltig ist. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 110—120° enthält es noch etwa $^1/_6$ Mol. Wasser.

Eigenschaften: Amorphe, durchsichtige Masse, die, wenn sie nur bei 100° getrocknet wurde, in Wasser leicht löslich ist. Nach dem Trocknen im Vakuum bei 110—120° ist sie in Wasser nur sehr langsam löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Polymerisiert sich leicht, z. B. beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160°. Geht mit Alkalien schon in der Kälte in Glykolsäure über.

Diacetyl, $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$

Die Darstellung von Diacetyl geschieht zweckmäßig nach einer Vorschrift von Diels und Jost[2]), nach welcher zunächst Methyläthylketon in Diacetylmonoxim übergeführt und dieses dann in Diacetyl umgewandelt wird.

850 ccm Methyläthylketon werden mit 30 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) vermischt und unter beständigem Rühren durch eine

[1]) Ber. 28 (1895) 986. Ref.

[2]) Ber. 35 (1902) 3292; s. a. 40 (1907) 4336.

Turbine im Verlauf von 2 Stunden tropfenweise mit 1 Liter Amylnitrit versetzt. Es tritt spontane Erwärmung ein, und man muß durch Einstellen des Gefäßes in kaltes Wasser dafür sorgen, daß die Temperatur während der Operation stets auf etwa 50° bleibt.

Das Reaktionsgemich wird mit etwa 800 g zerstoßenem Eis und 800 g 33proz. Natronlauge versetzt und $^1/_2$ Stunde kräftig geschüttelt; sodann hebt man die dunkelgefärbte alkalisch-wässerige Flüssigkeit ab und schüttelt sie zur Entfernung des Amylalkohols 2—3mal mit viel Äther aus. Hierauf wird die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei durch Einwerfen von viel Eis von Anfang an dafür gesorgt werden muß, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Andernfalls scheidet sich das Isonitrosoketon ölig ab, wodurch die weitere Verarbeitung erschwert wird. Der graugelbe, aus dem Diacetylmonoxim und Natriumsulfat bestehende Kristallbrei wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade geschmolzen. Nach dem Erstarren läßt sich das Isonitrosoketon als hellgrüner kristallinischer Kuchen von der mit Glaubersalzkristallen durchsetzten Mutterlauge abheben. Die so erhaltene Verbindung ist zur Verarbeitung auf Diacetyl rein genug.

Äthert man das Filtrat von dem zuerst abgeschiedenen Isonitrosokörper aus und verdampft den Äther, so gewinnt man eine zweite Ausbeute an Monoxim. Diese muß aber zur Reinigung einmal aus wenig siedendem Wasser umgelöst werden.

Ausbeute etwa 87,5% der Theorie.

Die Umwandlung des Oxims in Diacetyl geschieht nach v. Pechmann[1]) folgendermaßen: Man unterwirft das Oxim in Portionen von nicht über 30 g mit der zwanzigfachen Menge 15proz. Schwefelsäure der Destillation, solange mit den Wasserdämpfen noch etwas übergeht, und destilliert das Aufgefangene unter nochmaligem Zusatz von Schwefelsäure zur Hälfte ab. Nach 2—3mal wiederholter Destillation läßt sich das Diacetyl im Scheidetrichter isolieren.

Eigenschaften: Gelbgrüne, chinonartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 87,5—88°. Die Dämpfe besitzen die Farbe des Chlors. Löslich in 4 Teilen Wasser von 15°; mit den meisten organischen Solventien mischbar.

Acetylpropionyl, $H_3C \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$

2,3-Diketopentan

Acetylpropionyl wird nach folgender Methode von Pechmann[2]) erhalten:

[1]) Ber. 21 (1888) 1411.

[2]) Ber. 21 (1888) 1412, 3956.

In einer zylindrischen Glasflasche von ca 5 Liter Inhalt mit engem Hals übergießt man 100 g Äthylacetessigester mit $1^3/_4$ Liter Wasser nnd 205 ccm 20proz. Natronlange nnd läßt über Nacht stehen. In die klare Flüssigkeit gibt man nnn 46 g Natriumnitrit (von 98%), kühlt durch Einstellen in Eiswasser gut ab und leitet mit Hilfe einer Saugpumpe einen Luftstrom durch den Inhalt der Flasche. Darnach gibt man in kleinen Portionen 700—800 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu, bis eine Probe der Flüssigkeit auf Tropäolinpapier oder auf Methylorange sauer reagiert, versetzt mit Natronlauge, bis die Flüssigkeit gelb wird und danach mit Schwefelsäure, bis Lackmuspapier eben dauernd gerötet wird. Darnach macht man wieder mit Natronlauge alkalisch, bringt die Lösung mit 300 g Kristallsoda in eine Blechflasche von ca. 6 Liter Inhalt und destilliert auf einem Gasofen von möglichst großem Heizeffekt sehr schnell zirka die Hälfte der Lösung ab. Das alkoholische Destillat kann noch verwertet werden (s. u.)

Den alkoholfreien, erkalteten Rückstand bringt man in einen 4 Liter fassenden Rundkolben, neutralisiert ihn mit verdünnter Schwefelsäure und füllt mit Wasser auf 3 Liter auf. Dann gibt man ohne Kühlung 280 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, verbindet mit einem Kühler und destilliert auf den freien Flammen eines Gasofens, bis eine Probe des Destillates beim Erwärmen mit Natronlage nicht mehr braun gefärbt wird.

Das alkoholische Destillat, welches noch etwas Nitrosoketon enthält, versetzt man mit Natronlauge bis zur Gelbfärbung und destilliert nach Zugabe von 100 g kristallisierter Soda aus einer Kupfer- oder Blechflasche wie oben den Alkohol ab. Der mit Schwefelsäure neutralisierte Rückstand wird nach Zusatz von 30 ccm konz. Schwefelsäure destilliert und das gelbe Destillat mit der vorher gewonnenen Hauptmenge vereinigt. Die vereinigten gelben Destillate, welche neben Acetylpropionyl noch Nitrosoketon enthalten, werden zur völligen Zerlegung des letzteren mit dem siebenten Teil ihres Gewichtes konz. Schwefelsäure destilliert, bis kein Diketon mehr übergeht. Durch wiederholtes Destillieren kann in den Destillaten das Acetylpropionyl bald so weit konzentriert werden, daß es als dunkelgelbes Öl auf dem Wasser schwimmt. Man trennt im Scheidetrichter, trocknet das Öl mit Chlorcalcium und rektifiziert, wobei das Acetylpropionyl bei 104—110° übergeht. Ausbeute 30—35 g.

Eigenschaften: Dunkelgelbes, chinonartig und stechend riechendes Öl vom Sdp. 108°. 1 Teil löst sich in 15 Teilen Wasser von 15°; mit den gewöhnlichen organischen Solventien in allen Verhältnissen mischbar.

Acetylaceton, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

Nach Claisen[1]) verfährt man folgendermaßen:

Je 100 g Natrium werden in Stücken abgewogen und als Draht oder dünnes Band in einen 4—5 Liter fassenden Kolben gepreßt, in welchen man vorher, um die Oxydation des Metalles zu verhindern, eine kleine Menge (30—50 ccm) trockenen Äthers eingefüllt hat. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler verbunden, durch eine Kältemischung gut abgekühlt und mit 900 ccm vorgekühltem, möglichst alkoholfreiem[2]) (weil sonst die Reaktion leicht zu lebhaft wird!) Essigester beschickt.

Unter dauernder Kühlung mit einer Kältemischung fügt man nun nach und nach 314 ccm käufliches Aceton (Sdp. 56—58°) hinzu, indem man nach jedem Zusatz gut umschüttelt und mit dem Zugeben einer neuen Menge Aceton wartet, bis die ziemlich heftige Einwirkung vorüber ist; zu langsames Zufügen ist nicht vorteilhaft, da dann das Natrium Zeit findet, eine nicht unbeträchtliche Menge des Essigesters in Natriumacetessigester zu verwandeln. Wenn alles eingetragen ist, läßt man den Kolben noch einige Stunden in der Kältemischung oder in Eiswasser und dann noch 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Durch Zufügen von $1^1/_2$ Liter Eiswasser löst man hierauf das Natriumacetylaceton auf, trennt die gelbe wässerige Schicht von dem oben schwimmenden Essigester und versetzt sofort mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Schon vorher erwärmt man $^1/_2$ kg gepulvertes käufliches Kupferacetat in 5—6 Liter Wasser einige Stunden und filtriert die Lösung vom ungelösten basischen Salz ab. Man läßt diese Lösung (noch lauwarm, bevor erhebliche Mengen Kupferacetat wieder auskristallisiert sind) zu der angesäuerten Flüssigkeit zufließen, worauf sich viel blaues Kupferacetylaceton abscheidet, welches man nach einigen Stunden scharf absaugt. In noch feuchtem Zustand wird das Präparat in einer mäßigen Menge Äther suspendiert und unter gutem Durchschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis alles Feste verschwunden ist und das Ganze sich in zwei Schichten, eine untere wässerige Kupfervitriollösung und eine obere ätherische, gelbgefärbte, getrennt hat. Nach Abheben der letzteren und Trocknen über Chlorcalcium wird der Äther aus dem Wasserbade abdestilliert, wobei man sich eines mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatzes bedient.

Beim Fraktionieren des Rückstandes geht fast die ganze Menge

---

[1]) Ann. 277 (1893) 168.

[2]) Die beste käufliche Sorte genügt den Anforderungen.

bei 125—140°, weitaus das meiste bei 135—140° über. Durch Rektifikation wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute 160—170 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 744 mm Druck bei 136° (korr.) siedet. Spez. Gew. 0,9728 (bei 25°). Löslich in 8 Teilen Wasser; sehr leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform.

Acetyl-methyl-äthyl-keton, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$

2,4-Diketohexan

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht ganz wie diejenige des Acetylacetons (s. dort) nach Claisen[1]) unter Anwendung der entsprechenden Menge Methyläthylketon an Stelle des Acetons. Man erwärmt bei der Kondensation zuletzt, gießt darauf in Eiswasser, säuert die Flüssigkeit mit Essigsäure an, hebt den Essigester ab und schüttelt die saure Lösung noch einige Male mit Äther aus. Die vereinigten Äther- und Essigesterlösungen destilliert man ab, löst den Rückstand in verdünntem Alkohol und fällt die Lösung mit Kupferacetat. Das blaue Kupfersalz wird in der beim Acetylaceton beschriebenen Weise auf das freie Diketon verarbeitet.

Eigenschaften: Farbloses Öl vom Sdp. 158° und dem spez. Gew. 0,9538 (bei 15°).

Acetonyl-aceton, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$

2,5-Diketohexan

Beim Verseifen mit stark verdünntem Alkali spaltet sich Diacetbernsteinsäureester nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{18}O_6 + 2\,NaOH = C_6H_{10}O_2 + 2\,C_2H_5OH + 2\,NaHCO_3 .$$

Die Ausführung der Operation gestaltet sich nach L. Knorr[2]) folgendermaßen: 10 g Diacetbernsteinsäureester werden im Kolben mit 100 ccm einer sorgfältig titrierten, genau 3proz. Natronlauge übergossen. Der Kolben wird mit einem Natronkalkrohr verschlossen und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion ist beendet, wenn aus einer Probe der alkalischen Lösung durch verdünnte Salzsäure kein Diacetbernsteinsäureester mehr gefällt wird. Man sättigt dann die erkaltete alkalische Lösung mit geglühtem Kaliumkarbonat, wobei sich das Acetonylaceton allmählich als ölige Schicht auf der Flüssigkeit ausscheidet. Aus der Flüssigkeit wird nun das Diketon

[1]) Ber. 22 (1889) 1014.

[2]) Ber. 22 (1889) 169; 2100.

durch zweimaliges Ausschütteln mit Äther extrahiert. Da das Acetonylaceton mit Ätherdämpfen in nicht unbeträchtlicher Menge übergeht, empfiehlt es sich, den abdestillierten Äther wieder zu derselben Operation zu verwenden. Durch Abdestillieren des Äthers und Rektifizieren des Rückstandes erhält man die Verbindung in reinem Zustand.

Ausbeute 4 g reines Acetonylaceton (statt theoretisch 4,4 g).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 194° (bei 754 mm Druck; Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Dampf). Spez. Gew. 0,9955 (bei 11,6°). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther.

Cyklopentandion,

1,2-Diketo-cyklopentan

$$H_2C\begin{matrix} \diagup CH_2-CO \\ \quad\quad | \\ \diagdown CH_2-CO \end{matrix}$$

Cyklopentandion wird nach Dieckmann[1]) durch Verseifen von Diketopentamethylendikarbonsäureester gewonnen. Man löst den genannten Ester in konz. Schwefelsäure und gießt diese Lösung in Eiswasser. Der in dieser Weise fein verteilt erhaltene Ester wird nun mit der verdünnten Schwefelsäure gekocht. Er schmilzt zunächst zu einem dicken Öl, das unter andauernder Kohlensäureentwicklung innerhalb 1 Stunde in Lösung geht. Diese Lösung gibt nach dem Sättigen mit Ammonsulfat bei wiederholtem Ausschütteln mit Äther oder Chloroform das Diketon ab, das beim Abdestillieren des Lösungsmittels als dickes Öl hinterbleibt. Im Exsikkator erstarrt das Öl bald strahligkristallinisch. Bei der Destillation im Vakuum, die zweckmäßig in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wird, geht die Verbindung unter 20 mm Druck bei 105° als wasserhelle Flüssigkeit über, welche beim Erkalten als farblose Kristallmasse erstarrt.

Eigenschaften: Farblose Kristallmasse vom Schmp. 55°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform; schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

Methylmercaptan, $H_3C \cdot SH$

Methylsulfhydrat

Die Darstellung wird nach F. Arndt[2]) durch Einwirkung von Natronlauge auf das Sulfat des S-Methylisothioharnstoffs,

$$CH_3 \cdot S \cdot C(:NH)(NH_2)$$

[1]) Ber. 30 (1897) 1471.
[2]) Ber. 54 (1921) 2236.

ausgeführt. Hierzu werden 76 g = 1 Mol. Thioharnstoff mit 50 ccm Wasser und 63 g säurefreiem Dimethylsulfat vorsichtig erwärmt, wobei unter spontaner Erwärmung schnell alles in Lösung geht. Man erhitzt dann die Flüssigkeit zum Kochen. Nach 5—10 Minuten kräftigen Siedens ohne Rückflußkühler beginnt das Sulfat sich in Kristallen auszuscheiden, ein Vorgang, der durch Impfen mit bereits hergestelltem Salz erleichtert werden kann. Das Kochen wird fortgesetzt, bis ein dicker, stark spratzender Kristallbrei entsteht; eine zur Bildung weißer Nebel führende Überhitzung ist zu vermeiden. Man fügt dann ein wenig kaltes Wasser und soviel Alkohol zu, daß das Gesamtvolumen das Doppelte des Kristallbreis wird, schwenkt um, kühlt und saugt ab und wäscht mit Alkohol nach. Aus dem Filtrate destilliert man den Alkohol ab, kocht bis zu starkem Spratzen ein, fügt den abdestillierten Alkohol wieder zu und verfährt wie oben. Man erhält so abermals etwa 20 g des Salzes; sollte es etwas gelblich sein, so kristallisiert man es in wenig heißem Wasser unter Alkoholumsatz um. Gesamtausbeute 90% = 125 g.

Zur Gewinnung des Mercaptans werden 70 g des Salzes in einem Kölbchen mit 100 ccm 5-n NaOH übergossen und gelinde erwärmt, dann kräftig zum Sieden erhitzt. Die durch das Alkali freigemachte Thioharnstoffbase zerfällt in Cyanamid, das sich polymerisiert, und in Methylmercaptan, das nach Passieren eines Rückflußkühlers, eines Waschgefäßes mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure und eines Chlorcalciumrohres in einem Kondensationsgefäß bei —15° aufgefangen wird.

Zur Sicherung kann man aber das Mercaptan zunächst in einem mit seitlichem Ansatzrohr versehenen Probierglase kondensieren und dann erst aus diesem, nach Einbringen von Siedesteinchen und einem in die Flüssigkeit tauchenden Thermometer, in das mit Hähnen versehene Vorratsgefäß überdestillieren lassen; dabei geht die ganze Flüssigkeit konstant bei 6° über und hinterläßt bei Zimmertemperatur keinen Rückstand. Aus 70 g des Salzes erhält man 21—22 g Mercaptan, Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Die Darstellung dauert, mit nochmaliger Destillation, je nach der Menge 10—25 Minuten; sind Kältemischung und Verschlüsse gut, so tritt keinerlei Geruchbelästigung auf.

Eigenschaften: Widerlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 5,8° (bei 752 mm Druck). Die Dichte der Flüssigkeit beträgt bei 0° 0,894. Gibt mit Wasser ein kristallisiertes Hydrat. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein feinkörniger Niederschlag von der Zusammensetzung $H_3C \cdot S \cdot HgCl$, Bleiacetat gibt einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung $Pb(SCH_3)_2$.

Perchlormethylmercaptan, $Cl_3C \cdot S \cdot Cl$

Man leitet nach Klason[1]) in Schwefelkohlenstoff (1 Mol.), der mit ein wenig Jod ($^1/_{500}$ Teil) versetzt ist, 3 Mol. Chlorgas ein und trennt das entstandene Gemisch von Perchlormethylmercaptan nnd Schwefelchlorid (SCl_2) durch fraktionierte Vakuumdestillation.

Eigenschaften: Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 146,5—148° (korr.) und vom spez. Gew. 1,712 (bei 12,8°). Bei Atmosphärendruck siedet die Verbindung unter geringer Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 160° in Kohlensäure, Salzsäure und Schwefel.

Äthylmercaptan, $H_3C \cdot CH_2 \cdot SH$

Gewöhnlich kurzweg Mercaptan genannt

Nach Klason[2]) verfährt man folgendermaßen:

1 Liter absoluter Alkohol wird allmählich zu einem Gemisch von 500 ccm konz. Schwefelsäure und 500 ccm rauchender Schwefelsäure gesetzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis verdünnt und die Lösung unter Umrühren in eine kalte Lösung von 4 kg kristallisierter Soda gegossen. Die nötigenfalls durch Zusatz von noch mehr Soda schwach alkalisch gemachte Lösung wird konzentriert, bis sich auf der Oberfläche eine Salzkruste zeigt. Beim Erkalten kristallisiert dann der größte Teil des Glaubersalzes aus. Die Mutterlauge wird noch einmal konzentriert. Inzwischen löst man 800 g Kaliumhydroxyd im doppelten Gewicht Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, bis sie nach dem Umschütteln darnach riecht. Die beiden Lösungen werden in einer großen Retorte mit Vorlage gemischt und aus dem Wasserbade destilliert. Das übergegangene Öl (etwa 400 g) wird vom Schwefelwasserstoff durch Quecksilberoxyd befreit. Zur Beseitigung des gleichzeitig entstandenen Äthylsulfides löst man das Produkt in konz. Kalilauge, wobei das Äthylsulfid als vollständig unlöslich abgeschieden wird und leicht entfernt werden kann. Aus der Lösung wird das Äthylmercaptan durch Zutropfen von Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt und abdestilliert.

Eigenschaften: Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 36,2° und dem spez. Gew. 0,83907 (bei 20°). Sehr wenig löslich in Wasser.

Methylsulfid, $H_3C—S—CH_3$

Dimethylthioäther

Die Darstellung von Methylsulfid geschieht unter Anwendung von Methylalkohol und Chlormethyl genau wie die des Äthylsulfides (s.

[1]) Ber. 28 (1895) 942. Ref.

[2]) Ber. 20 (1887) 3411.

dort); doch ist wegen der größeren Flüchtigkeit des Methylsulfides die Vorlage stärker abzukühlen.

Eigenschaften: Stark lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 37,1—37,5 bei 754 mm Druck. Spez. Gew. 0,845 (bei 21°). Unlöslich in Wasser.

Trimethylsulfoniumjodid,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > S < \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}$$

Man läßt nach Cahours[1]) ein molekulares Gemisch von Methylsulfid und Jodmethyl mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es bildet sich eine weiße Kristallmasse von Trimethylsulfoniumjodid.

Nach Klinger und Maassen[2]) läßt sich die Verbindung auch in einfacher Weise durch Umsetzung von Natriumsulfid mit Jodmethyl erhalten. Man erhitzt 10 g zerriebenes, käufliches Natriumsulfid mit 15 ccm Jodmethyl 2 Tage lang in einem geschlossenen Rohr auf 100°. Dann trennt man die gebildeten Kristalle vom überschüssigen Jodmethyl, wäscht mit etwas kaltem Alkohol und kristallisiert aus heißem Alkohol um. Ausbeute 6 g.

Eigenschaften: Schöne Prismen (aus Wasser), ziemlich leicht löslich in kaltem, noch leichter in heißem Wasser.

Äthylsulfid, $H_3C \cdot CH_2—S—CH_2 \cdot CH_3$

Diäthylthioäther

Die Darstellung von Äthylsulfid kann nach Regnault[3]) durch Umsetzung zwischen Kaliumsulfid und Chloräthyl geschehen.

Man teilt eine alkoholische Kalilösung in zwei gleiche Teile, sättigt den einen mit Schwefelwasserstoff und mischt den anderen damit. Ein geringer Überschuß von Ätzkali schadet hiebei niohts, wohl aber überschüssiger Schwefelwasserstoff. Man bringt die alkoholische Lösung in eine tubulierte Retorte und leitet einen Strom von Chloräthyl ein, bis die Lösung übersättigt ist. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und destilliert, wobei man gleichzeitig wieder Chloräthyl einleitet. Beim Verdünnen des alkoholischen Destillates mit Wasser scheidet sich auf der Oberfläche eine ätherische Flüssigkeit (Äthylsulfid) ab.

---

[1]) Ann. 135 (1864) 355.
[2]) Ann. 252 (1889) 257.
[3]) Ann. 34 (1840) 24.

Zur Reinigung schüttelt man das Produkt wiederholt mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert.

Eigenschaften: Unangenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 92—93° und vom spez. Gew. 0,83676 bei 20°. Unlöslich in Wasser.

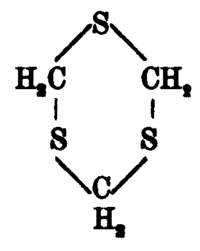
Triäthylsulfoniumjodid,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>S<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}$$

Man erhitzt nach Oefele[1]) molekulare Mengen Äthylsulfid und Jodäthyl mit etwas Wasser mehrere Stunden am Rückflußkühler. Das Gemisch nimmt nach und nach immer dunklere Farbe an, und die erkaltete Masse scheidet nach längerem Stehen Kristalle ab. Man saugt ab, preßt die Kristalle wiederholt zwischen Filtrierpapier ab und kristallisiert aus möglichst wenig warmem Wasser um. Durch Trocknen im Vakuum erhält man die Substanz frei von Wasser.

Eigenschaften: Rhombische Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Destillieren in Äthylsulfid und Jodäthyl.

Trithioformaldehyd,



I. Mittels Schwefelwasserstoff

Man vermischt nach Baumann[2]) 1 Vol. käufliche Formaldehydlösung mit 2—3 Vol. konz. Salzsäure und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Die Abscheidung des Trithioformaldehydes erfolgt schon nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde und wird durch gelindes Erwärmen während der Schwefelwasserstoffeinwirkung noch beschleunigt. Den ausgeschiedenen Trithioformaldehyd saugt man ab, trocknet ihn und kristallisiert ihn aus Benzol um. Ausbeute fast quantitativ.

II. Mittels Natriumthiosulfat

Nach Vanino[3]) schmilzt man 100 g Natriumthiosulfat mit oder ohne Zusatz von etwas Wasser, versetzt mit 100 g konz. Formalin-

[1]) Ann. 132 (1864) 82.
[2]) Ber. 23 (1890) 67.
[3]) J. prakt. Chem. 77 (1908) 367.

lösung und gießt diese Mischung in etwa 100 g 38proz. Salzsäure. Sofort scheidet sich ein weißer Körper ab, der rasch zu einem Kristallbrei wird. Man saugt das Kristallisat ab, wäscht mit Wasser aus, trocknet und kristallisiert aus Benzol oder Eisessig um.

Eigenschaften. Quadratische Prismen, die in ganz reinem Zustand geruchlos sind, gewöhnlich aber einen eigenartigen, lauchartigen Geruch besitzen. Schmp. 218°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Äther, am leichtesten löslich in Benzol.

α-Trithioacetaldehyd, $(C_2H_4S)_3$

α-Trithioacetaldehyd entsteht nach Baumann und Fromm [1]) als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Mischung gleicher Teile von käuflichem Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure einleitet. Dabei scheiden zieh zunächst ölige Produkte ab, und erst gegen das Ende der Reaktion bilden sich reichlich Kristalle, durch welche das zuerst gebildete Öl bald auch zum Erstarren gebracht wird. Es ist zweckmäßig, das Reaktionsprodukt erst nach 24 Stunden abzufiltrieren.

Aus den abgeschiedenen Kristallmassen erhält man die Verbindung rein durch (einmaliges oder evtl. wiederholtes) Umkristallisieren aus Aceton, bis die Substanz den Schmp. 101° zeigt:

Eigenschaften: Prächtig ausgebildete, durchsichtige Säulen (aus Aceton). Schmp. 101°; Siedepunkt 246—247°.

β-Trithioacetaldehyd, $(C_2H_4S)_3$

Man versetzt nach Baumann und Fromm [2]) käuflichen Acetaldehyd mit dem dreifachen Volumen Alkohol, den man vorher mit Chlorwasserstoff gesättigt hat, und leitet Schwefelwasserstoff ein. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich Kristalle ab, welche sich bald so vermehren. daß die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser und kristallisiert es so lange aus heißem Alkohol um, bis es den Schmp. 125—126° besitzt.

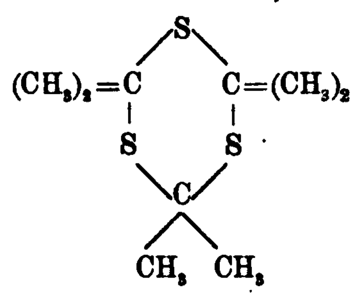
Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 125—126°. Sdp. 245—248°. Leicht löslich in warmem Alkohol.

---

[1]) Ber. 22 (1889) 2602.

[2]) Ber. 22 (1889) 2600.

Trithioaceton,



Die Darstellung von Trithioaceton kann nach Fromm und Baumann[1] in folgender Weise geschehen: Man leitet in ein Gemisch ungefähr gleicher Teile von Aceton und konz. Salzsäure Schwefelwasserstoff ein. Wenn kein Gas mehr aufgenommen wird (nach 10—12stündigem Durchleiten) verdünnt man mit Wasser, wobei sich ein schweres Öl abscheidet. Dasselbe wird mit Wasserdampf destilliert und mit Chlorcalcium getrocknet. Bringt man das (unangenehm riechende) Öl in eine Kältemischung, so erstarrt der größere Teil zu einer strahligen Kristallmasse. Dieselbe wird von dem flüssigen Anteil getrennt, in 2 Vol. Alkohol gelöst und dann wieder in die Kältemischung gestellt. Dabei erhält man die Substanz in langen farblosen Nadeln, welche nach wiederholtem Umkristallisieren bei 24° schmelzen und dann rein sind.

Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 24°. Die Substanz siedet unter 13 mm Druck bei 130°, nicht unzersetzt unter Atmosphärendruck bei 225°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

Dimethylsulfoxyd,

$$H_3C—\underset{\underset{O}{\|}}{S}—CH_3$$

Man läßt nach Saytzeff[2] Methylsulfid unter Kühlung und Umschütteln zu konz. Salpetersäure tropfen, wobei unter Bildung nitroser Gase eine äußerst heftige Reaktion eintritt. Das Methylsulfid wird von der Salpetersäure unter Bildung einer homogenen Lösung aufgenommen. Man dampft dann auf dem Wasserbade so lange ein, bis die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer kristallisierten Masse erstarrt. Hierauf preßt man die Kristalle zwischen Filtrierpapier ab und trocknet sie im Vakuum über Natronkalk. Die so erhaltenene Substanz ist das

[1] Ber. **22** (1889) 1037.

[2] Ann. **144** (1867) 148.

Nitrat des Dimethylsulfoxydes, $(CH_3)_2SO \cdot HNO_3$. Um das freie Sulfoxyd zu erhalten, löst man die Substanz in Wasser und setzt Bariumkarbonat hinzu, das unter Kohlensäureentwicklung reagiert. Man filtriert vom überschüssigen Bariumkarbonat ab und läßt die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus (das Bariumnitrat bleibt ungelöst); die alkoholische Lösung dampft man ein, wobei man reines Dimethylsulfoxyd als farblose, sirupartige Flüssigkeit erhält.

Eigenschaften: Farblose, geruchlose, sirupöse Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Das Nitrat der Verbindung $(CH_3)_2SO \cdot HNO_3$, kristallisiert in farblosen Nadeln, die an der Luft begierig Wasser anziehen und dabei zerfließen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und Äther. Die Lösungen reagieren sauer.

Dimethylsulfon,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > S \begin{matrix} =O \\ =O \end{matrix}$$

Zur Darstellung von Dimethylsulfon erhitzt man nach Saytzeff[1]) salpetersaures Dimethylsulfoxyd und rauchende Salpetersäure in einer geschlossenen Röhre 5—6 Stunden lang im Wasserbade auf 100°. Die so erhaltene salpetersaure Lösung wird auf dem Wasserbade so lange abgedampft, bis der größte Teil der freien Salpetersäure entfernt ist. Die zurückbleibende dickflüssige Masse erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Sie wird abgepreßt, aus Wasser umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Farblose Prismen, die schon beim Erhitzen auf dem Wasserbade sublimieren; die Substanz destilliert aber erst bei 238° (unzersetzt). Schmp. 109°. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Trimethylen-disulfon-sulfid und Trimethylentrisulfon,

$$\begin{matrix} CH_2-S-CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ SO_2-CH_2-SO_2 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2-SO_2-CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ SO_2-CH_2-SO_2 \end{matrix}$$

Trimethylendisulfonsulfid und Trimethylentrisulfon entstehen nebeneinander bei der Oxydation von Trithioformaldehyd mittels Permanganat.

[1]) Ann. 144 (1867) 152.

Trithioformaldehyd wird nach Camps[1]) mit 5proz. Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerieben und unter Kühlung und beständigem Schütteln so lange mit 5proz. Permanganatlösung versetzt, als noch Entfärbung eintritt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird das überschüssige Permanganat durch schweflige Säure zerstört und die Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht. Dabei tritt eine so starke Erwärmung ein, daß die Oxydationsprodukte leicht und vollständig in die alkalische Flüssigkeit übergehen, die dann durch Filtration vom Braunstein getrennt wird. Durch Fällen der erkalteten Flüssigkeit[2]) mit konz. Salzsäure erhält man dann je nach dem Verlauf der Oxydation ein in seiner Zusammensetzung wechselndes Gemenge von Trisulfon und Disulfonsulfid.

Die Trennung der beiden Sulfone beruht auf der Fähigkeit des Trimethylentrisulfons, ein schwer lösliches, gut kristallisierendes Kaliumsalz zu geben, während das Trimethylendisulfonsulfid durch einen Überschuß von Alkali in Lösung gehalten wird. Man löst das Gemenge der beiden Sulfone in einem Überschuß von 10proz. Kalilauge unter Erwärmen auf und läßt dann erkalten; im Verlauf mehrerer Stunden kristallisiert die Kaliumverbindung des Trimethylentrisulfons vollständig aus. Bei Anwendung von zu wenig Alkali ist sie durch geringe Mengen des Sulfonsulfides verunreinigt. In den Mutterlaugen ist das letztere gelöst und wird durch Ausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkristallisieren aus viel heißem Wasser unter Zugabe von Tierkohle rein erhalten. Durch Umkristallisieren des Kaliumsalzes des Trisulfons aus verdünnter Kalilauge wird das Trisulfon weiter gereinigt.

Die Ausbeute ist gut, wenn man dafür Sorge trägt, daß die Oxydationsmischung durch Kühlung vor Erwärmung, die namentlich zu Beginn der Operation leicht eintritt, geschützt wird.

Eigenschaften: Das Trimethylendisulfonsulfid bildet feine Nädelchen, die bei 340° noch nicht schmelzen. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht löslich in Alkalien.

Das Trimethylentrisulfon bildet ein kristallinisches Pulver, das bei 340° noch nicht schmilzt. Unlöslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Äther und verdünnten Säuren. Löslich in Alkalien und Soda.

---

[1]) Ber. **25** (1892) 234.

[2]) Aus der alkalischen Lösung kristallisiert bei längerem Stehen oder stärkerer Abkühlung das schwer lösliche Kaliumsalz des Trisulfons aus.

Methylendisulfonsäure,

$$H_2C{<}^{SO_3H}_{SO_3H}$$

Methandisulfonsäure; Methionsäure

Methylendisulfonsäure erhält man am bequemsten durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen. Man verwendet nach Schröter[1]) am besten eine ca. 50proz. rauchende Schwefelsäure, von der man etwa 200 g in einem Kugelapparat, wie ihn die Abb. 4 zeigt, einfüllt. Das aus Calciumcarbid entwickelte und in Druckflaschen über Wasser gesammelte Acetylen wird zur Reinigung durch ein System von Wasserflaschen geleitet, die teils mit mäßig verdünnter, teils mit konz. Schwefelsäure beschickt sind. Die konz. Schwefelsäure absorbiert Acetylen nur in ganz geringem Maß, färbt sich aber bald dunkel. Es empfiehlt sich, die rauchende Säure warm einzufüllen, und dann den Gasstrom so zu regulieren, daß die bei der Reaktion frei werdende Wärme die Temperatur nicht unter 30—40° sinken läßt. Andernfalls

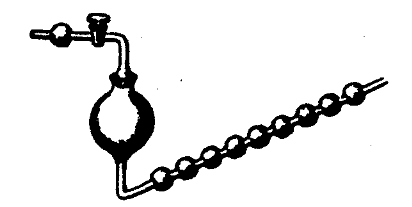


Abb. 4. Aus Annalen der Chemie 303 (1898) 116

erstarrt nämlich leicht die in den oberen Kugeln befindliche Flüssigkeit, was zu allerlei Unbequemlichkeiten führt. Wenn man in der angegebenen Weise verfährt, wird anfangs bei nicht allzu raschem Gasstrom das gesamte Acetylen in den ersten 4—5 Kugeln absorbiert. Erst später, wenn die Masse anfängt, zähflüssiger zu werden, wird die Absorption träger; dabei färbt sich die Absorptionsflüssigkeit allmählich dunkelbraun. Wenn die angewandten 200 g der Säure 10—12 g Acetylen aufgenommen haben, kann man den Versuch abbrechen; es wird dann unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht mehr viel absorbiert. Das Produkt wird nun in viel Eiswasser gegossen und mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach Absaugen und Auswaschen des Gipsschlammes auf der Nutsche wird das Filtrat unter zeitweisem Zusatz von etwas Kalkmilch eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich aus der konz. Lösung das Calciumsalz der Methionsäure in großen durchsichtigen Kristallen ab. Die konz. Lösung wird nun mit Salzsäure angesäuert, nötigenfalls nochmals filtriert und mit einer ge-

[1]) Ann. 303 (1898) 116; 418 (1919) 183.

sättigten Bariumchloridlösung gefällt; aus der vom rohen Bariummethionat abgesaugten Mutterlauge erhält man durch Eindampfen und gründliches Waschen der dabei abgeschiedenen Kristalle noch eine zweite Menge Bariummethionat. Ausbeute wechselnd; im Durchschnitt 140 g rohes Bariummethionat.

Nicht zu große Mengen[1]) des Salzes lassen sich durch Umkristallisieren aus heißem Wasser reinigen, wobei Bariumsulfat ungelöst bleibt. Das erhaltene Bariumsalz wird mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure umgesetzt und das Filtrat im Vakuumexsikkator eingedunstet, worauf die freie Säure auskristallisiert.

Eigenschaften: Sehr zerfließliche Kristallnadeln. Die Verbindung ist sehr beständig und wird von Salpetersäure und von Chlor nicht angegriffen.

Methylschwefelsäure, $H_3C \cdot O \cdot SO_3H$

Monomethylsulfat

Man vermischt nach Claesson[2]) molekulare Mengen absoluten Methylalkohols (über gebranntem Kalk frisch rektifiziert) und Chlorsulfonsäure in der Weise, daß man den Alkohol mittels eines Tropftrichters langsam in die Säure eintropft und gleichzeitig die Säure in Eis kühlt. Jeder Tropfen Alkohol ruft eine heftige Chlorwasserstoffentwicklung hervor. Wenn der Alkohol eingetragen ist, entfernt man noch das in der Mischung gelöst enthaltene Chlorwasserstoffgas durch gelindes Erhitzen im Vakuum unter Durchleiten trockener Luft.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt besteht zu etwa 90% aus Methylschwefelsäure.

Reines methylschwefelsaures Kalium erhält man, wenn man die Substanz mit Eis versetzt, mit kohlensaurem Kalium neutralisiert, darauf im Wasserbade zur Trockene dampft und die trockene Masse mit warmem Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert methylschwefelsaures Kalium in fettigen Kristallmassen.

Eigenschaften: Ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf —30° noch nicht fest wird. Zerfällt beim Erhitzen auf 130—140° beinahe quantitativ in Dimethylsulfat und Schwefelsäure. Mit wasserfreiem Äther in allen Verhältnissen mischbar. Mit genügender Menge wasserhaltigen Äthers tritt Bildung zweier Schichten ein. Erhitzt sich stark bei Zusatz von Wasser.

[1]) Über die Reinigung größerer Mengen siehe Ann. 418 (1919) 186.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 19 (1879) 240.

Dimethylsulfat, $SO_2(OCH_3)_2$

Methylsulfat

Zur Darstellung von Dimethylsulfat verfährt man nach Ullmann[1]) folgendermaßen: In einem Destillierkolben von 200 ccm Inhalt, der 100 g Chlorsulfonsäure enthält, ist mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens ein Thermometer und ein Bulkscher Tropftrichter befestigt, worin sich 27 g wasserfreier Methylalkohol befinden. Der Stiel des Tropftrichters soll möglichst eng (3—4 mm) sein und in eine lange Kapillare enden, deren Spitze 5—10 mm nach oben gebogen ist. Die Röhre des Tropftrichters muß völlig mit Methylalkohol gefüllt sein und fast bis auf den Boden des Destillierballons reichen, die Ausflußöffnung des Tropftrichters also von einer Schicht Chlorsulfonsäure bedeckt sein. Das seitliche Ansatzrohr des Destillierkolbens ist mit einer (mit ein wenig konz. Schwefelsäure gefüllten) Waschflasche in Verbindung und diese wieder mit einem größeren, mit Wasser teilweise gefüllten Gefäße, das zum Absorbieren der Salzsäure dient. Der Inhalt des Destillierkolbens wird mittels Kältemischung auf —10° abgekühlt. Man reguliert den Zufluß des Methylalkohols derart, daß die Salzsäureentwicklung nicht zu energisch wird und sich nur geringe Mengen Nebel im Destillierkolben bilden. Durch häufiges kräftiges Umschütteln mischt man die beiden Flüssigkeiten innig und sorgt dafür, daß die Temperatur nicht —5° überschreitet. Nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden ist die Gesamtmenge des Alkohols hinzugefügt und man erhält eine fast farblose Methylschwefelsäure. Dieselbe wird destilliert (20 mm Druck, Ölbadtemperatur 140°), wobei sie sich zersetzt und 42—45 g Dimethylsnlfat (80—83% der Theorie) übergehen läßt. Man wäscht mit wenig Eiswasser und trocknet die Verbindung.

Eigenschaften: Farbloses Öl vom Sdp. 188,3—188,6° (korr.) und dem spez. Gew. 1,33344 (bei 15°).

Wegen der Giftigkeit des Dimethylsulfates (es greift die Schleimhäute stark an) ist beim Arbeiten mit dieser Substanz Vorsicht geboten. Man hat sich unter allen Umständen vor den Dämpfen der Verbindung zu schützen (Gegenmittel: Einnehmen von Natriumbikarbonat). Da der Ester auch durch die Haut resorbiert wird, so sind die damit in Berührung gekommenen Stellen mit verdünntem wässerigem Ammoniak einzureiben, welches das Dimethylsulfat sehr rasch zersetzt.

---

[1]) Ann. 327 (1903) 105.

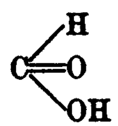
Diäthylsulfat, $SO_2(OC_2H_5)_2$

Äthylsulfat

Zur Darstellung von Diäthylsulfat verfährt man unter Anwendung von 100 g Chlorsulfonsäure und 39 g Äthylalkohol, wie beim Dimethylsulfat (s. dort) angegeben ist und destilliert das Produkt im Vakuum.

Eigenschaften: Ölige, farblose Flüssigkeit, die bei 113,5° unter 31 mm Druck, bei 208° unter Atmosphärendruck siedet (in letzterem Fall nicht unzersetzt). Wenig löslich in Wasser; wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt.

Ameisensäure,



Wässerige und auch wasserfreie Ameisensäure wird von der Industrie so billig geliefert, daß ihre Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Wasserfreie Ameisensäure ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die unter 0° kristallisiert und bei 8,43° schmilzt. Sdp. 100,8°; spez. Gew. 1,2201.

Prüfung

Man nehme die Prüfung mit einer etwa 25proz. Lösung vor.

Anorganische Salze. Die Ameisensäure sei vollständig flüchtig. Man verdunste auf einem blanken Uhrglase 5 bis 10 Tropfen der Ameisensäure bei ganz gelinder Wärme; es darf kein sichtbarer Rückstand hinterbleiben.

Da die frühere Fabrikationsmethode der Ameisensäure aus Oxalsäure (durch Erhitzen mit Glycerin) nicht mehr ausgeführt wird, ist die einst wichtige Prüfung auf Oxalsäure, Acrolein, Allylalkohol und Essigsäure überflüssig geworden.

Zur Gehaltsbestimmung einer unreinen oder verdünnten Säure kann man 25 ccm etwa 10proz. Ameisensäure mit 200 ccm einer 4,5proz. Sublimatlösung unter Zusatz von 5 g Natriumacetat $1^1/_2$ Stunden im Kolben im Wasserbade erhitzen, auf 500 ccm verdünnen und vom Quecksilberchlorür abfiltrieren. Im Filtrate bestimmt man den Gehalt an unverändertem Quecksilberchlorid, indem man die Flüssigkeit in eine Bürette füllt und eine Lösung einer genau abgewogenen Menge von Kaliumjodid (etwa 1 g KJ enthaltend) damit titriert. Die Gehalts-

bestimmnng einer wässerigen Säure kann auch durch das spez. Gew. erfolgen.

Gehalt an HCOOH %	Spez. Gew.	Gehalt an HCOOH %	Spez. Gew.	Gehalt an HCOOH %	Spez. Gew.	Gehalt an HCOOH %	Spez. Gew.
10	1,0258	20	1,0600	30	1,0710	40	1,1004
11	1,0275	21	1,0624	31	1,0736	50	1,124
12	1,0297	22	1,0648	32	1,0764	60	1,142
13	1,0319	23	1,0670	33	1,0792	70	1,161
14	1,0342	24	1,0592	34	1,0820	80	1,180
15	1,0366	25	1,0612	35	1,0842	90	1,201
16	1,0392	26	1,0630	36	1,0671	100	1,228
17	1,0412	27	1,0650	37	1,0902		
18	1,0445	28	1,0670	38	1,0934		
19	1,0471	29	1,0689	39	1,0968		

Ameisensäuremethylester,

$$C\begin{matrix} \diagup H \\ = O \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$$

Methylformiat

Ameisensäuremethylester erhält man nach Volhard[1]) am besten, wenn man Methylalkohol, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, über ameisensaures Calcium[2]) destilliert. Man wendet auf 100 g Calciumformiat 130 g mit Chlorwasserstoff frisch gesättigten Methylalkohol (derselbe enthält etwa 40% HCl; die Lösung ist nicht haltbar) an. Das Calciumformiat bringt man in einen Kolben, der mit einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler versehen ist. Das obere Ende des Kühlers verbindet man noch mit einer stark abgekühlten Vorlage. Durch den Tropftrichter läßt man nun die methylalkoholische Salzsäure allmählich zufließen. Von Zeit zu Zeit muß die Flüssigkeit durch Umschütteln mit dem ungelösten Salz gut vermischt werden, sonst backt das Pulver zusammen, wodurch die weitere Einwirkung der Flüssigkeit verhindert wird. Die Reaktion ist ziemlich heftig, so daß auch bei guter Kühlung immer etwas in die Vorlage überdestilliert. Wenn alle Flüssigkeit eingetragen ist, bringt man den Inhalt der Vorlage in den Kolben zurück, digeriert noch kurze Zeit und destilliert dann aus dem Wasserbade. Das Destillat wäscht man im Scheidetrichter wiederholt mit kleinen Mengen gesättigter Kochsalzlösung, der man bis zum Verschwinden der sauren Reaktion Soda zusetzt. Um Wasser und

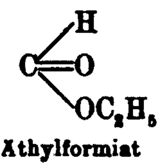
[1]) Ann. 176 (1875) 133.

[2]) Darzustellen durch Neutralisieren von verdünnter Ameisensäure mit reinem Calciumkarbonat und Eindampfen zur Trockene.

Methylalkohol vollständig zu entfernen, läßt man den Ester über einer größeren Menge von geschmolzenem und fein zerriebenen Chlorcalcium 24 Stunden lang stehen. Dies geschieht zweckmäßig in einem Kolben am Rückflußkühler. (Wie der Essigester bildet auch der Ameisensäureester mit Chlorcalcium eine kristallisierte Verbindung. Die schwache Wärmeentwicklung, von welcher die Bildung dieser Verbindung begleitet ist, kann bei der großen Flüchtigkeit des Esters einen gut geschlossenen dünnwandigen Kolben zum Bersten bringen.) Wenn sich die Mischung des Esters mit Chlorcalcium in eine anscheinend trockene Masse verwandelt hat, destillliert man den Ester auf dem Wasserbade ab, indem man anfänglich sehr schwach erwärmt und das zuerst Übergehende gesondert auffängt (dieser Teil des Destillates ist etwas chlorhaltig). Das später Übergehende liefert durch einmalige Fraktionierung reines Methylformiat.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 712 mm Druck bei 30,4° konstant siedet. Spez. Gew. 1,0031 (bei 0°).

Ameisensäureäthylester,



Äthylformiat

Zur Darstellung von Ameisensäureäthylester hat H. Erdmann[1]) folgende Methode ausgearbeitet:

1 kg käufliche 50proz. Ameisensäure (spez. Gew. 1,12) wird in einer geräumigen Schale mit ca. 1400 g Kristallsoda neutralisiert, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und dann in einer geräumigen Nickelschale auf den freien Flammen eines Gasofens unter Umrühren mit einem Thermometer weiter erhitzt, bis die Schmelze keine Blasen mehr wirft und die Temperatur auf 200° gestiegen ist. Man erhält 700 g Formiat. Während das Salz erkaltet, läßt man in einer Schale 1500 ccm konz. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,835 zu 1500 ccm 96proz. Alkohol unter Umrühren schnell zulaufen. Die erkaltete Mischung gießt man zu dem entwässerten ameisensauren Salze, das man noch warm zerrieben und in einen Kolben von etwa 5 Liter Inhalt gegeben hat. Den Kolben verschließt man mit einem dreifach durchbohrten Kork, der ein Steigrohr, ein Thermometer und ein kurzes, zu einem langen Kühler führendes Knierohr enthält. Die Reaktion wird durch langsames Erhitzen auf dem Gasofen eingeleitet, verläuft bei ziemlich

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

niederer Temperatur, doch darf nicht höher als auf 125° erhitzt werden, weil sich sonst gleichzeitig Äthyläther entwickelt. Das Destillat wird vorsichtig mit festem Kaliumkarbonat geschüttelt, bis es neutral reagiert, und dann fraktioniert destilliert.

Eigenschaften: Angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 54°. Spez. Gew. 0,9445 (bei 0°).

Orthoameisensäureäthylester,

$$H-C\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

Für die Darstellung von Orthoameisensäureester gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

25 g möglichst fein zerschnittenes Natrium werden zu 300 g absolutem Äther gefügt; hierzu setzt man langsam unter guter Kühlung mit Eis 50 g absoluten Alkohol. Nach eintägigem Stehen in einem mit Chlorcalciumrohr geschlossenen Kolben ist fast alles Natrium in Äthylat übergeführt. Man fügt dann, wieder unter sorgfältiger Eiskühlung, 43,3 g Chloroform hinzu und erwärmt einige Zeit am Rückflußkühler. Die vom Chlornatrium abfiltrierte Lösung wird auf dem Wasserbade vom Äther befreit und dann im Vakuum aus einem Wasserbade von 50—53° destilliert. Ausbeute zwischen 20 und 30% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei 145—146°, unter 13,5 mm Druck bei 45° siedet. Spez. Gew. 0,8964. Sehr wenig löslich in Wasser.

Ameisensäurephenylester, $HCO \cdot OC_6H_5$

Phenylformiat

Man erhitzt nach Seifert[2]) ein Gemisch von 85 ccm wasserfreier Ameisensäure und 200 g Phenol im Wasserbade auf 80°. Dann läßt man aus einem Hahntrichter 100 ccm Phosphoroxychlorid zutropfen. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung gießt man das flüssige Reaktionsprodukt unter gutem Umrühren in dünnem Strahl auf ein Gemisch von 300 g gestoßenem Eis und 300 g gepulverter Kristallsoda. Das dabei ausgeschiedene, schwach rötlich gefärbte Öl wird sofort über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; s. auch Ann. 152 (1869) 164; Ber. 12 (1879) 116.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 31 (1885) 467.

Eigenschaften: Ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch. Siedet unter Atmosphärendruck bei 179—180° nur unter starker Zersetzung. Wird von wässerigem Alkali rasch verseift.

Chlorameisensäure-methylester,

$$Cl-C{<}^{O}_{OCH_3}$$

Chlorkohlensäure-methylester

Nach Hentschel[1]) erhält man Chlorameisensäuremethylester am besten durch Eintragen von Methylalkohol in flüssiges Phosgen. Man bringt flüssiges Phosgen in einen mit Rückflußkühler versehenen Kolben, der durch eine Kältemischung gekühlt wird, und läßt absoluten Methylalkohol zutropfen. Die Einwirkung ist eine sehr heftige; jeder Tropfen Alkohol löst sich unter zischendem Geräusch, während gleichzeitig Ströme von Chlormethyl entweichen. Sobald der zufließende Alkohol keine Reaktion mehr zeigt, gießt man das Reaktionsprodukt in Eiswasser, wäscht rasch aber gut, hebt den Ester ab und trocknet mittels Chlorcalcium. Durch fraktionierte Destillation wird dann der Ester rein erhalten.

Wegen der Unerträglichkeit der Phosgendämpfe kann das Präparat nur unter einem sehr wirksamen Abzug dargestellt werden.

Eigenschaften: Farblose, bei 71,4° siedende, erstickend riechende Flüssigkeit. Setzt sich mit Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur um unter Bildung von Kohlensäureester und Chlorwasserstoff.

Essigsäure, $H_3C \cdot COOH$

Acidum aceticum. Wasserfrei: Eisessig. Acidum aceticum glaciale

Die Darstellung von völlig wasserfreier Essigsäure kann nicht durch Destillation, sondern nur durch Ausfrieren geschehen. Man verfährt dabei folgendermaßen:

Man bringt 3 Liter käuflichen Eisessig in eine Standflasche von 5 Liter Inhalt, die man gut verkorkt und in Eiswasser (nicht in Kältemischung) stellt. Wenn etwa $^3/_4$ der Flüssigkeit erstarrt sind, gießt man durch vorsichtiges Neigen des Kolbens die flüssig gebliebene Säure ab, schmilzt den so gereinigten Eisessig, indem man die Flasche an einen warmen Ort stellt, und wiederholt das Ausfrieren noch zweimal.

Eigenschaften: Wasserfreier Eisessig bildet eine stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 118°, dem Schmp. 17,5° und dem spez. Gew. 1,0553 bei 15°.

[1]) Ber. 18 (1885) 1177.

Wasserhaltige Essigsäure zeigt folgende Schmelzpunkte:

Wassergehalt %	Schmelzpunkt Grad	Wassergehalt %	Schmelzpunkt Grad
0	+17,5	18,04	— 0,9
0,5	+15,55	88,55	—90,5
1	+14,8	88,14	—94,9
2,91	+11,95	44,5	—99,8
4,75	+ 9,4	49,4	—19,8
9,91	+ 8,5	88,79	— 5,4

Spez. Gew. der Essigsäure (nach Oudemann):

Prozente Essigsäure	Spez. Gew. bei 19°	15°	90°	Prozente Essigsäure	Spez. Gew. bei 19°	15°	90°	Prozente Essigsäure	Spez. Gew. bei 19°	15°	90°
0	0,9995	0,9999	0,9988	84	1,0477	1,0459	1,0426	68	1,0758	1,0795	1,0679
1	1,0011	1,0007	0,9997	85	1,0489	1,0470	1,0487	69	1,0757	1,0729	1,0683
2	1,0096	1,0092	1,0012	86	1,0500	1,0481	1,0448	70	1,0761	1,0788	1,0686
8	1,0042	1,0087	1,0026	87	1,0511	1,0492	1,0458	71	1,0765	1,0787	1,0689
4	1,0067	1,0052	1,0041	88	1,0522	1,0502	1,0468	72	1,0768	1,0740	1,0691
5	1,0078	1,0067	1,0055	89	1,0588	1,0513	1,0478	78	1,0771	1,0742	1,0693
6	1,0089	1,0088	1,0069	40	1,0548	1,0623	1,0488	74	1,0778	1,0744	1,0695
7	1,0105	1,0098	1,0084	41	1,0568	1,0588	1,0498	76	1,0775	1,0746	1,0697
8	1,0190	1,0118	1,0098	42	1,0564	1,0548	1,0607	75	1,0777	1,0747	1,0699
9	1,0186	1,0127	1,0112	48	1,0574	1,0552	1,0516	77	1,0778	1,0748	1,0700
10	1,0151	1,0142	1,0126	44	1,0588	1,0562	1,0525	78	1,0778	1,0748	1,0700
11	1,0166	1,0157	1,0140	45	1,0598	1,0571	1,0534	79	1,0778	1,0748	1,0700
12	1,0181	1,0171	1,0154	45	1,0602	1,0580	1,0548	80	1,0778	1,0748	1,1699
18	1,0196	1,0185	1,0168	47	1,0612	1,0589	1,0551	81	1,0777	1,0747	1,0698
14	1,0910	1,0200	1,0181	48	1,0621	1,0598	1,0559	82	1,0776	1,0746	1,0696
15	1,0995	1,0914	1,0195	49	1,0629	1,0607	1,0567	88	1,0775	1,0744	1,0694
16	1,0940	1,0228	1,0208	50	1,0688	1,0616	1,0576	84	1,0773	1,0742	1,0691
17	1,0264	1,0242	1,0222	51	1,0647	1,0623	1,0583	85	1,0770	1,0789	1,0688
18	1,0968	1,0256	1,0285	52	1,0655	1,0631	1,0590	86	1,0767	1,0736	1,0684
19	1,0283	1,0270	1,0248	58	1,0668	1,0638	1,0597	87	1,0763	1,0731	1,0679
20	1,0297	1,0284	1,0251	54	1,0671	1,0646	1,0604	88	1,0758	1,0726	1,0674
21	1,0811	1,0298	1,0274	55	1,0678	1,0658	1,0611	89	1,0752	1,0720	1,0668
22	1,0395	1,0811	1,0287	56	1,0685	1,0660	1,0618	90	1,0745	1,0713	1,0660
28	1,0888	1,0824	1,0299	67	1,0692	1,0666	1,0624	91	1,0787	1,0705	1,0652
24	1,0362	1,0387	1,0312	68	1,0698	1,0678	1,0580	92	1,0728	1,0696	1,0643
25	1,0365	1,0850	1,0824	69	1,0706	1,0679	1,0686	98	1,0718	1,0686	1,0632
26	1,0878	1,0368	1,0336	60	1,0711	1,0685	1,0642	94	1,0706	1,0674	1,0620
27	1,0391	1,0375	1,0348	61	1,0717	1,0691	1,0548	95	1,0692	1,0650	1,0606
28	1,0404	1,0388	1,0860	62	1,0728	1,0697	1,0658	96	—	1,0644	1,0589
29	1,0417	1,0400	1,0872	68	1,0729	1,0702	1,0558	97	—	1,0625	1,0570
80	1,0429	1,0412	1,0888	64	1,0784	1,0707	1,0668	98	—	1,0604	1,0549
81	1,0441	1,0424	1,0394	65	1,0739	1,0712	1,0667	99	—	1,0580	1,0525
82	1,0454	1,0486	1,0405	55	1,0744	1,0717	1,0671	100	—	1,0553	1,0497
88	1,0465	1,0447	1,0415	57	1,0749	1,0721	1,0675				

Man beachte, daß eine Säure von 54—55% dasselbe spez. Gew. besitzt wie eine Säure von 96%. Zur eindeutigen Konzentrationsbestimmung ist deshalb noch eine Titration der betr. Essigsäure nötig.

Prüfung

Nicht flüchtiger Rückstand. 50 g reiner Eisessig dürfen beim Verdampfen höchstens 1 mg nicht flüchtigen Rückstand hinterlassen.

Schwefelsäure. 10 g Eisessig, mit 150 ccm Wasser erhitzt, dürfen auf Zusatz von Chlorbarium auch nach einigen Stunden keinen Niederschlag von Bariumsulfat geben.

Salzsäure. 5 g, auf 50 ccm verdünnt, dürfen auf Zusatz von verd. Salpetersäure und Silbernitrat sich nicht trüben.

Reduzierende Bestandteile. 5 g, mit 15 ccm Wasser verdünnt, dürfen 3 ccm $^1/_{100}$n-Permanganatlösung bei $^1/_4$stündigem Stehen nicht entfärben.

Essigsäureäthylester, $H_3C \cdot COOC_2H_5$

Essigester, Äthylacetat, Aether aceticus

Essigester ist ein Produkt der Technik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend ist. Über die Reinigung des gewöhnlichen Handelsproduktes siehe im Abschnitt „Acetessigester".

Eigenschaften: Angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 77,10° und vom spez. Gew. 0,900 (bei 20°). Mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar; löslich in 15—17 Teilen Wasser von 15°.

Prüfung[1])

Säuren. Zur Prüfung des Essigesters auf freie Säure wird ein Streifen blaues Lackmuspapier in die Flüssigkeit getaucht. Dieser darf sich unmittelbar nach dem Eintauchen des Papiers nicht röten; nach dem Abdunsten tritt auch bei einem reinen Präparat Rötung auf. Verschwindet die rote Farbe nach etwa 1—2 Stunden an der Luft und tritt wieder das ursprüngliche Blau hervor, so enthält der Essigester nur Essigsäure, bleibt das Papier rot, so sind auch nichtflüchtige Säuren zugegen.

Wasser und Weingeist. 10 ccm Wasser dürfen beim kräftigen Schütteln mit 10 ccm Essigester eine wässerige Schicht von höchstens 11 ccm liefern.

Äthylnitrit oder -nitrat. Frisch dargestellte Ferrochloridlösung darf keine Braunfärbung geben.

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch.

Fuselöl. Schichtet man in einem staubfreien Reagenzglase Essigester über konz. Schwefelsäure, so darf an der Berührungsstelle innerhalb 15 Minuten keine braune oder gelbe Zone entstehen.

Chloressigsäure, $ClCH_2 \cdot COOH$

Monochloressigsäure

Chloressigsäure wird, als für die Indigofabrikation wichtiges Zwischenprodukt, im Handel zu so billigem Preise geliefert, daß seine Darstellung im Laboratorium unlohnend wäre.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die in zwei Modifikationen mit verschiedenen Schmelzpunkten (62—63°, 52—52,5°) vorkommen. Sdp. 188,5—189,5°. Die Säure und namentlich ihre Dämpfe wirken ätzend und zerstören die Oberhaut. Unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich in Wasser; zerfließt an der Luft.

Chloressigsäureäthylester, $ClCH_2 \cdot COOC_2H_5$

Man erwärmt nach Conrad[1]) ein Gemisch von 200 g Monochloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g konz. Schwefelsäure ungefähr 6 Stunden auf dem Wasserbade, gießt nach dem Erkalten in überschüssige Sodalösung und äthert aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird fraktioniert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 144—145°. Spez. Gew. 0,9925 (beim Siedepunkt).

Trichloressigsäure, $Cl_3C \cdot COOH$

Trichloressigsäure wird im Handel so billig geliefert, daß es, falls man etwas größere Mengen benötigt, nicht lohnend ist, sich die Verbindung selbst darzustellen.

Kleinere Mengen der Verbindung lassen sich ohne Schwierigkeit nach folgender Methode von Clermont[2]) darstellen: Man mischt konz. Lösungen von Chloral (2 Mol.) und Kaliumpermanganat (1 Mol.), filtriert vom ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat ab, versetzt die Flüssigkeit mit konz. Phosphorsäure und destilliert. Es geht zuerst Wasser über, dann (bei 195°) reine Trichloressigsäure.

Eigenschaften: Zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboeder vom Schmp. 57°. Sdp. 195°; spez. Gew. 1,6298 (bei 60,6°). Beim Erhitzen mit Wasser, kohlensauren Alkalien oder Ätzalkalien

[1]) Ann. 188 (1877) 218.

[2]) Ber. 9 (1876) 191.

wird Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlensäure gespalten. Da die Trichloressigsäure sehr hygroskopisch ist und Korkstopfen stark angreift, muß sie in gut schließenden Glasstopfengefäßen aufbewahrt werden. Noch besser ist es, die Präparate in Glasgefäßen einzuschmelzen.

Prüfung

Auf Salzsäure. 10 ccm der frisch bereiteten Lösung (1 + 9) dürfen durch 2 Tropfen $^1/_{10}$n-Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden.

Bromessigsäure, $BrCH_2 \cdot COOH$

Monobromessigsäure

Die Darstellung von Bromessigsäure geschieht nach Genvresse[1]) durch direktes Bromieren von Essigsäure mit Schwefel als Überträger.

Man erhitzt 100 g Eisessig und 5 g Schwefel am Rückflußkühler und läßt 1,1 Mol. Brom langsam zutropfen. Sobald das Brom verschwunden ist, wird destilliert.

Ausbeute: aus 300 g Essigsäure erhält man 655 g Monobromessigsäure (statt 700 g).

Eigenschaften: Zerfließliehe Rhomboeder vom Schmp. 60° (nach Kachler 50—51°), Sdp. 117—118° (bei 15 mm Druck). Erzeugt auf der Haut Blasen.

Bromessigester, $BrCH_2 \cdot COOC_2H_5$

Monobromessigester

Nach Auwers und Bernhardi[2]) gibt man zu 60 g trockener Essigsäure und 10,2 g trockenem roten Phosphor, die sich in einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben befinden, langsam 330 g Brom (110 ccm) und erhitzt 6 Stunden auf dem Wasserbade. Zu dem Reaktionsprodukt fügt man nach dem Erkalten vorsichtig 130 g absoluten Alkohol. Dann gießt man die Flüssigkeit auf zerkleinertes Eis, dem Sodalösung zugefügt ist, trennt den wasserunlöslichen Teil ab, wäscht ihn mit Bisulfit- und Sodalösung, trocknet mit Natriumsulfat und reinigt durch Destillation. Ausbeute 100 g. Sdp. nach Perkin und Duppa 159°.

Eigenschaften: Flüssigkeit von angenehmem, esterartigem Geruch. Greift die Schleimhäute heftig an und reizt zu Tränen. Vorsicht!

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) 7 (1892) 364

[2]) Ber. 24 (1891) 2218.

Dibromessigsäure, $Br_2CH \cdot COOH$

Die Darstellung geschieht genau wie diejenige der Monobromessigsäure, jedoch unter Anwendung von 2,2 Mol. Brom.

Ausbeute: aus 300 g Essigsäure 960 g Dibromessigsäure (statt 1100 g).

Eigenschaften: Zerfließliche Kristallmasse vom Schm. 48°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 232—234°.

Peressigsäure,

$$CH_3 \cdot C{<}^{O}_{O_2H}$$

Wegen Explosionsgefahr erfordert die Darstellung von Peressigsäure in allen Stadien Vorsicht!

d'Ans und Frey[1]) geben folgende Vorschrift: Man versetzt Essigsäureanhydrid (1 Mol.) unter Kühlung des Gefäßes durch Eiswasser allmählich und vorsichtig mit unverdünntem, etwa 98proz. Wasserstoffsuperoxyd (1 Mol.), wobei sich in besonders anfangs sehr heftiger Reaktion[2]) Peressigsäure und Essigsäure bildet:

$$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O_2 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot O_2H + CH_3 \cdot COOH$$

Nun fügt man etwa 1,8% Schwefelsäure, bezogen auf das Gewicht des angewendeten Essigsäureanhydrids, hinzu und außerdem noch die gleiche Menge Wasserstoffsuperoxyd, wie sie zuerst zur Verwendung kam. Dieser Zusatz von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd ruft keine nennenswerte Wärmeentwicklung mehr hervor. Er dient dazu, noch einen Teil der vorhandenen Essigsäure in Peressigsäure zu verwandeln

$$(CH_3 \cdot COOH + H_2O_2 \rightleftarrows CH_4 \cdot CO \cdot O_2H + H_2O)$$

Die Lösung läßt man nun bei Zimmertemperatur etwa 12 Stunden stehen. Sie enthält in dem dann eingetretenen Gleichgewichtszustand etwa 68% Persäure und 8% Wasserstoffsuperoxyd. Destilliert man sie bei 20—30° und 10—20 mm, so entstehen Destillate, die im Mittel 78% Peressigsäure enthalten.

Die reine Persäure kann durch wiederholtes Ausfrieren und Ausschleudern mit einer dazu adaptierten Zentrifuge gewonnen werden.

Eigenschaften: Die Peressigsäure ist eine wasserklare, intensiv stechend riechende, helle Flüssigkeit vom Schmp. + 0,1°. Sie

[1]) Ber. 45 (1912) 1848.

[2]) Kühlt man stärker, z. B. mit guter Kältemischung, so bleibt zuweilen die Reaktion aus und setzt dann plötzlich mit großer Heftigkeit ein.

ist äußerst explosiv. Bei langsamem Erhitzen auf etwa 110° explodiert sie mit außerordentlicher Vehemenz. Sie löst sieh glatt in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelsäure und ist gut haltbar auch in wässeriger Lösung, wenn diese verdünnt und rein ist. Salze, Säuren und Alkalien beschleunigen die Hydrolyse zu Säure und Wasserstoffsuperoxyd. Die Persäure greift die Epidermis stark an und zerstört Kork- und Kautschukstopfen.

Neben Wasserstoffsuperoxyd läßt sich die Persäure analytisch in der Weise bestimmen, daß man mit Permanganat das Wasserstoffsuperoxyd titriert, dann mit Jodkaliumlösung versetzt und das (momentan) ausgeschiedene Jod durch Titration mit Natriumthiosulfat feststellt. Wesentlich für die Genauigkeit der Titration ist, daß das zu analysierende Gemisch mit sehr viel stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure versetzt wird.

Perthioessigsäure-methylester, $CH_3 \cdot CS \cdot SCH_3$

Methyl-earbithiosäure-methylester

Nach J. Houben und K. M. L. Schnltze[1]) erhält man den Säureester in folgender Weise: 8,6 g Magnesiumspäne werden mit 50 g Methyljodid in ca. 150 ccm trockenem Äther aufgelöst und zur gebildeten Grignardsehen Lösung bei Eiskälte allmählich 31,7 g Schwefelkohlenstoff zugefügt. Nach etwa 15 Stunden wird die Flüssigkeit mit Eis versetzt, das ausgeschiedene basische Magnesiumjodid mit Salmiak in Lösung gebracht und die aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit durch Glaswolle filtriert. Dann wird die ätherische Schicht entfernt und die wässerige Lösung noch 2—3mal mit Äther ausgezogen. Dies geschieht zur Beseitigung nachher sehr störend wirkender Nebenprodukte. Allerdings läßt sich nicht vermeiden, daß etwas Carbithionat in den Äther übergeht.

Die wässerige, rotgelbe Lösung wird mit 22 g Methylsulfat geschüttelt. Es scheidet sich fast momentan ein rotgelbes Öl aus, das gründlich ausgeäthert, sodann der Wasserdampfdestillation unterworfen wird. Dadurch wird überschüssiges Methylsulfat schnell zerstört, allerdings auch ein beträchtlicher Teil des Esters in ein rotbraunes Harz übergeführt. Das Destillat wird ausgeäthert, die ätherischen Extrakte werden mit Natriumsnlfat getrocknet und nach Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre destilliert. Durch zweimalige Destillation gewinnt man den Ester rein. Ausbeute 3 g reiner Ester.

Eigenschaften: Rotgelbes Öl, welches in reinem Zustand unter

[1]) Ber. 43 (1910) 2481.

Ausschluß von Luftsauerstoff bei 142° fast unzersetzt siedet. Unter 95 mm Druck siedet es bei 80—81°, unter 70 mm bei 71°. Von Luftsauerstoff wird die Verbindung schon bei Zimmertemperatur rasch angegriffen; es empfiehlt sich deshalb, den Ester unmittelbar nach der Destillation einzuschmelzen.

Propionsäure, $H_3C \cdot CH_2 \cdot COOH$

Nach Beckurts und Otto[1]) verfährt man folgendermaßen: Je 50 g Äthylcyanid werden in einem Kolben mit aufgesetztem Steigrohr mit 150 g eines Gemisches aus 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser im Ölbade auf etwa 100° erwärmt, wobei sich nach kurzer Zeit die anfangs ganz klare Flüssigkeit unter Abscheidung von Propionsäure trübt. Wenn die auf der Schwefelsäure schwimmende Ölschicht nicht mehr zunimmt (nach etwa 2 Stunden), ist die Reaktion beendet. Man läßt dann auf etwa 50° erkalten, hebt die ganz farblose und fast reine Fettsäure ab und befreit sie durch einmalige Rektifikation von Spuren beigemengten Wassers und Ammoniumsulfats.

Ausbeute: Aus 50 g Nitril fast 60 g Säure (Theorie 67,3 g).

Eigenschaften: Stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 140,7° (korr.). Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann wieder bei —22°. Spez. Gew. 1,0168 bei 0°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

α,β-Dibrompropionsäure, $BrCH_2 \cdot CBrH \cdot COOH$

Dibrompropionsäure wird zweckmäßig nach einer durch Biilmann[2]) modifizierten Methode von Tollens und Münder[3]) durch Oxydation von Dibrompropylalkohol (s. dort) dargestellt.

In einem ziemlich großen Erlenmeyerkolben werden 50 g Dibrompropylalkohol mit einem Gemisch von 70 g konz. und 30 g rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 versetzt. Der Alkohol löst sich sogleich darin auf, aber nach 15 Minuten langem Stehen auf einem Wasserbade bei 30—40° wird ein schweres Öl abgeschieden. Bald tritt eine plötzliche Gasentwicklung ein, und man muß dann die Flasche aus dem Bade nehmen, damit die Reaktion nicht zu heftig wird. Wird mit kleineren Mengen gearbeitet, so genügt es, die Flasche auf eine Asbestplatte zu stellen; bei größeren Mengen (z. B. 150 g Dibrompropylalkohol) muß man dagegen mit Eiswasser kühlen. Die Hauptreaktion ist in 15 bis 20 Minuten beendet; man erwärmt dann noch 12—14 Minuten auf dem

[1]) Ber. 10 (1877) 262.
[2]) Monatsh. 61 (1900) 220.
[3]) Ann. 167 (1873) 225.

Wasserbade, wobei eine langsame Nachwirkung eintritt. Das Produkt, eine rötlichgelbe Flüssigkeit, wird dann in eine Schale gegossen und in Eiswasser gekühlt, wodurch sie zu einem Kristallbrei erstarrt. Die Kristalle werden auf einer Nutsche abgesaugt, mit eiskalter Salpetersäure gewaschen und durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreit. Beim Erkalten gesteht dann die ganze Masse zu einem Kristallkuchen. Ausbeute an Rohprodukt: 45 g.

Die so erhaltene Säure ist noch nicht ganz rein, sondern enthält eine Spur Oxalsäure und eines in Alkalien unlöslichen Stoffes. Ihr Schmelzpunkt variiert zwischen 45 und 60°. Sie kann leicht durch Umschmelzen mit 1—2% Wasser gereinigt werden; doch ist diese Reinigung mit großem Verlust verbunden.

Eigenschaften: Kristallisiert in zwei monoklinen Formen, von denen die beständigere (Tafeln) bei 64°, die andere (kompakte Prismen) bei 51° schmilzt. Siedet bei 227° unter teilweiser Zersetzung. 1 Teil Wasser löst bei 11° 19,45 Teile der Säure; 1 Teil Äther löst bei 10° 3,04 Teile. Liefert beim Erhitzen mit 5 Teilen Wasser auf 120° Brommilchsäure. Wirkt, auf die Haut gebracht, ätzend.

n-Buttersäure, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

Gärungsbuttersäure

n-Buttersäure läßt sich durch eigenartige Gärung von Kartoffelstärke nach Fitz[1]) in folgender Weise darstellen:

Man erwärmt 2 Liter Wasser auf 40° und fügt dazu 100 g Kartoffelstärke, 0,1 g Kaliumphosphat, 0,02 g Magnesiumsulfat, 1 g Chlorammonium und 50 g Calciumkarbonat, ferner ein Heuinfus, das man auf folgendem Weg vorbereitet: Man digeriert eine Handvoll Heu mit $^1/_4$ Liter Wasser 4 Stunden lang bei 36°, filtriert und erhitzt das Filtrat 5—15 Minuten lang zum Kochen. Es werden dadurch alle von der Oberfläche des Heues herrührenden Pilzsporen getötet, mit Ausnahme der Dauersporen des Bazillus, welcher für die Buttersäuregärung geeignet ist. Die Gärungsflüssigkeit erhält man dann auf 35—40°, wodurch eine prompte Gärung erzielt wird. Nach etwa 10tägigem Stehen wird abfiltriert, angesäuert und destilliert. Man erhält als Gärungsprodukt etwa 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure.

Eigenschaften: Der Essigsäure ähnlich, in verdünntem Zustand aber unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur erstarrt und dann bei — 7,9° (korr.) schmilzt. Sdp. 162.3° (korr.). Spez. Gew. 0,9599 (bei 19,1°).

[1]) Ber. 11 (1878) 52.

Isobuttersäure,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > CH \cdot COOH$$

Nach Pierre und Puchot[1]) mischt man 300 g Isobutylalkohol mit einer Lösung von 540 g konz. Schwefelsäure in 1500 ccm Wasser und trägt unter Kühlung und häufigem Umschütteln allmählich 400 g feingepulvertes Kaliumdichromat ein. Die abgeschiedene Ölschicht, welche den Isohutylester der Isobuttersäure darstellt, wird abgehoben und tropfenweise auf Ätzkali (55 Teile auf 100 Teile des Esters) gegossen, das mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Wasser versetzt ist. Das erhaltene Kaliumsalz der Isobuttersäure wird mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Wasser versetzt und durch allmählichen Zusatz von konz. Schwefelsäure in freie Isobuttersäure verwandelt.

Eigenschaften: Unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 153,5—154,5° siedet und unterhalb —80° erstarrt. Spez. Gew. 0,9697.

n-Valeriansäure, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

n-Valeriansäure läßt sich zweckmäßig dadurch gewinnen, daß man Malonester in n-Propylmalonester überführt, diesen verseift und von der freien substituierten Malonsäure eine Carboxylgruppe abspaltet.

Nach E. Stiassny[2]) ist es bei der Darstellung des Propylmalonesters zweckmäßig, nicht so wie bei der Methylierung und Äthylierung des Malonesters erst den Ester mit Natriumalkoholatlösung zu vereinigen und dann n-Propyljodid einzutragen, sondern den Malonester zuerst mit dem Alkylhalogenid zu vermischen und dann dieses Gemisch in mäßig großen Portionen zu Natriumalkoholatlösung (1 Atom Natrium auf 1 Mol. Malonester) zulaufen zu lassen. Kühlung ist dabei nur dann anzuwenden, wenn die Reaktionswärme die Flüssigkeit zu lebhaftem Sieden veranlaßt. Nach kurzem Stehen wird aus der Flüssigkeit der vorhandene Alkohol im Vakuum abdestilliert, das hinterbleibende Gemisch durch Zusatz von Wasser vom Jodnatrium befreit, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Die Hauptmenge geht bei 219—222° über und besteht aus Propylmalonsäureester.

Man verseift den erhaltenen Ester mit alkoholischem Kali, dampft dann den Alkohol auf dem Wasserbade ab und neutralisiert den Rückstand genau mit Salzsäure. Aus der erhaltenen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium propylmalonsaurer Kalk ab. Der weiße

[1]) Ann. Chim. Phys. (4) 28 (1873) 366.

[2]) Monatsh. 12 (1892) 592; Fürth, Monatsh. 9 (1888) 308.

Niederschlag wird ausgewaschen und dann in Salzsäure gelöst. Die filtrierte, stark salzsaure Lösung wird nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt die freie Säure als Sirup zurück, welcher im Vakuum über Schwefelsäure bald kristallinisch erstarrt. Die Reinigung geschieht durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Benzol. (Schmp. 96°.)

Zur Umwandlung der Propylmalonsäure in die Propylessigsäure wird die reine Verbindung in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mittels Ölbades auf 180° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Dann destilliert man am absteigenden Kühler die reine Valeriansäure ab.

Eigenschaften: Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 185,4° (korr.) siedet. Spez. Gew. 0,9415 (bei 20°).

Trimethylessigsäure,

$$(H_3C)_3C{-}COOH$$

I. Aus Pinakolin

Trimethylessigsäure läßt sich nach einer Methode von Friedel und Silva[1]) durch Oxydation von Pinakolin darstellen. Reformatzky[2]) gibt folgende Vorschrift:

20 g Pinakonhydrat werden unter Erwärmen in etwa 100 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die erhaltene Lösung erhitzt man 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflußkühler zu schwachem Sieden. Hiebei sammelt sich das gebildete Pinakolin als ein gelbliches Öl an der Oberfläche. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden sofort 35 g gepulvertes Kaliumdichromat und 60 g mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnter konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Die Oxydation beginnt sofort, was sich durch Veränderung der Farbe der Lösung sowie durch die Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen gibt. Das Gemisch wird am Rückflußkühler 3—5 Stunden zu schwachem Sieden erwärmt, darauf die grüne Flüssigkeit mit dem halben Volumen Wasser versetzt und abdestilliert, bis die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt. Das Destillat wird mit Soda gesättigt und zur Beseitigung einer kleinen Menge (etwa 2 g) nichtoxydierten Pinakolins mit Äther extrahiert. Die alkalische Lösung wird nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und dann mit Äther ausgeschüt-

[1]) Compt. rend. 76 (1873) 48.

[2]) Ber. 23 (1890) 1596.

telt. Man erhält so 5—6 g rohe Trimethylessigsäure. Durch Rektifikation mittels Vakuumdestillation wird die reine Säure gewonnen.

II. Aus tert. Butyl-magnesiumchlorid

Einfacher und mit besseren Ausbeuten als durch Oxydation von Pinakolin ist Trimethylessigsäure durch Überführung von tert. Butylchlorid in seine Organomagnesiumverbindung und Umsetzung dieser mit Kohlendioxyd erhältlich. H. Gilman und E. A. Zöllner[1]) geben folgende bewährte Vorschrift:

In einen 3-Liter-Kolben, auf dem ein Rückflußkühler, ein großer Tropftrichter und (mit Quecksilberverschluß) ein Rührer montiert ist, bringt man 61 g Magnesiumspäne (2,5 Mol.) und 200 ccm trockenen Äther, und läßt hierzu 227 g (2,5 Mol.) reines tert. Butylchlorid, vermischt mit 1100 ccm trockenem Äther, während 6—8 Stunden unter Rühren allmählich zutropfen. Um die Reaktion in Gang zu bringen, fügt man zuerst zum Magnesium 5 ccm unverdünntes tert. Butylchlorid und einige Körnchen Jod. Die Umsetzung ist praktisch beendet, sobald alles Chlorid zugefügt ist; aber es empfiehlt sich, das Rühren noch $^1/_4$ Stunde fortzusetzen.

Nunmehr wird der Kolben mit einer Eis-Kochsalz-Mischung umgeben, der Tropftrichter entfernt und mit Hilfe eines doppelt durchbohrten Gummistopfens durch ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer und ein ziemlich weites Gaszuleitungsrohr ersetzt. Dieses Rohr soll etwa 5 ccm über dem Flüssigkeitsspiegel enden. Sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, leitet man unter neuerlichem Rühren trockenes Kohlendioxydgas in den Kolben. Um zu erkennen, ob dieses Zuleiten mit der richtigen Geschwindigkeit geschieht, nämlich so, daß gerade alles Gas absorbiert wird, ist an Stelle des vorher vorhandenen Rückflußkühlers ein Quecksilberventil anzubringen. Die Reaktionstemperatur läßt sich während dieses Einleitens durch rascheres oder verlangsamtes Rühren regeln; sie soll nicht über + 8° steigen. Nach $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Stunden sinkt die Temperatur auf — 5 bis — 8°. Dann ist die Addition beendet und die Gaszuführung bei einem Überdruck von etwa 45 mm Quecksilber nur noch 15 bis 20 Minuten fortzusetzen.

Unter Kühlung mit Eis wird die Lösung nun mit 25proz. Schwefelsäure zersetzt. Säure ist zuzufügen, bis das vorhandene unverbrauchte Magnesium gelöst ist, nicht aber bis die wässerige Schicht klar geworden ist; denn ein Teil der organischen Säure scheidet sich in festem Zustand aus. Das Reaktionsgemisch kommt dann in einen 2-Liter-Scheidetrichter, mit dessen Hilfe die ätherische Schicht abgetrennt wird. Die wässerige

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17 (1928) 1061.

Schicht extrahiert man 4mal mit je 100 ccm Äther. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden 4mal mit je 100 ccm 25proz. Natronlauge gewaschen, um ihnen die Trimethylessigsäure zu entziehen.

Die entstandene wässerig-alkalische Lösung erhitzt man auf 100°, um den gelösten Äther und flüchtige Beimischungen zu entfernen. Dann wird die Flüssigkeit mit Eis gekühlt und mit 25proz. Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich die organische Säure ab. Nach ihrer Abtrennung destilliert man die wässerige Flüssigkeit solange ab, als mit dem Wasser eine ölige Flüssigkeit übergeht. Das erhaltene Destillat wird mit Kochsalz gesättigt und dann die ölige Säure auch abgetrennt. Durch Destillation unter vermindertem Druck isoliert man schließlich aus den vereinigten Anteilen der Rohsäure die reine Trimethylessigsäure. Ausbeute: bis zu 63% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose reguläre Kristalle, die bei 35—36° schmelzen. Sdp. 163,7—163,8° (Thermometer im Dampf). Spez. Gew. 0,905 bei 50°. Löslich in 45 Teilen Wasser von 20°.

Acrylsäure, $H_2C{=}CH{-}COOH$

Zur Darstellung von Acrylsäure verfährt man nach Biilmann[1]) folgendermaßen:

50 g Dibrompropionsäure (s. dort) und 100 g Wasser werden in eine Kochflasche mit Rückflußkühler gebracht, und es werden nach und nach 20—25 g Zinkstreifen zugesetzt. Die Flüssigkeit erhitzt sich stark, und es findet anfangs eine heftige Wasserstoffentwicklung statt. Wenn die Hauptreaktion beendet ist, wird die Mischung 4—6 Stunden lang zum Sieden erhitzt, darauf die Flüssigkeit vom Überschuß des Zinks abgegossen, die Acrylsäure mit ziemlich starker Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf abgetrieben, nachdem die Lösung auf 250 ccm verdünnt ist, ein Volumen, welches während der ganzen Destillation beibehalten wird. Das Destillat enthält dann keinen Bromwasserstoff. In den ersten 300 ccm des Destillates befindet sich die Hauptmenge der Acrylsäure, deren Ausbeute bis 91% der theoretischen beträgt.

Zur Darstellung der wasserfreien Säure verfährt man so, daß man durch Zusatz von Calciumkarbonat, Sieden, Filtrieren und Eindampfen das Calciumsalz darstellt. Eine konz. Lösung dieses Salzes wird mit der berechneten Menge konz. Salzsäure zersetzt, die Acrylsäure dann mit Chlorcalcium ausgeschieden, mit Äther aufgenommen, mit Chlorcalcium entwässert und durch Abdestillieren des Äthers und Fraktionieren gereinigt.

---

[1]) J. prakt. Chem. 61 (1900) 222.

Die aus Dibrompropionsäure gewonnene Acrylsäure enthält stets noch eine minimale Spur einer Bromverbindung.

Eigenschaften: Stechend (der Essigsäure ähnlich) riechende Flüssigkeit, die in der Kälte kristallinisch erstarrt und dann bei 7—8° schmilzt. Sdp. 140°. Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar.

α-Crotonsäure,

$$\begin{array}{c} H \cdot C \cdot CH_3 \\ \| \\ H \cdot C \cdot COOH \end{array}$$

Am einfachsten erhält man Crotonsäure nach einer Methode von Komnenos[1]), die darin besteht, daß man Malonsäure mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid erhitzt. Dabei entsteht Äthylidenmalonsäure, welche in Kohlensäure und Crotonsäure zerfällt.

100 g Malonsäure (1 Mol.), 88 g Paraldehyd (2 Mol.) und 100 g Essigsäureanhydrid (1 Mol.) werden am Rückflußkühler und unter dem Druck einer vorgelegten Quecksilbersäule von 300 mm Länge auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit hat sich die Malonsäure unter Entweichen von Kohlensäure gelöst. Nach 24stündigem Erhitzen werden die niedriger (bis 170°) siedenden Produkte durch langsames Abdestillieren mit einer Linnemannschen Kolonne entfernt; der Rückstand wird aus einem kleineren Kolben weiter destilliert. Zwischen 170 und 210° geht eine farblose Flüssigkeit über, welche in der Vorlage sofort zu einer blätterigen Kristallmasse erstarrt und Crotonsäure darstellt. Durch nochmaliges Destillieren wird ein zwischen 178—184° siedendes Produkt erhalten, das nach dem Erstarren abgepreßt und aus siedendem Petroläther umkristallisiert wird.

Ausbeute etwa 20 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 72°. Sdp. 189° (korr.). Löslich in etwa 12 Teilen Wasser von 15°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Ligorin, sehr wenig in kaltem.

Angelicasäure,

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot C \cdot COOH \\ \| \\ H_3C \cdot C \cdot H \end{array}$$

Zur Darstellung von Angelicasäure verfährt man nach Wislicenus[2]) folgendermaßen:

[1]) Ann. 218 (1883) 147.

[2]) Ann. 250 (1889) 242

Je 100 g Römisch Kamillenöl werden in einer Pulverflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen mit einer Lösung von 51 g Ätzkali in 51 ccm Wasser so lange heftig geschüttelt, bis das Ganze unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einem steifen Kristallbrei erstarrt ist. Nach eintägigem Stehen wird derselbe mit möglichst wenig Wasser durchgeschüttelt, wobei sich die bei der Verseifung frei werdenden Alkohole als leichtere Schicht abscheiden. Die wässerige Salzlösung wird mittels Scheidetrichters getrennt und mit 60 ccm eines Gemisches gleicher Volumina Wasser und konz. Schwefelsäure versetzt. Die Säuren schüttelt man nun mit Äther aus. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein rasch erstarrendes Öl. Der Kristallbrei wird auf dem Filter abgesaugt, zwischen Filtrierpapier stark gepreßt und für sich destilliert. Bei 185° geht die Angelicasäure vollständig über. Durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig Äther erhält man die Angelicasäure rein (Schmp. 45—46°). Das abgezogene flüssige Säuregemisch gibt bei der Destillation noch etwas Angelicasäure.

Die Ausbeute beträgt 15% vom Gewicht des angewandten Kamillenöls.

Eigenschaften: Monokline, lange Säulen und Nadeln vom Schmp. 45—46°, welche in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich sind. Sdp. 185°. Die Angelicasäure geht bei langem Kochen mit Wasser in Tiglinsäure über.

Tiglinsäure,

$$\begin{array}{l} H_3C \cdot C \cdot COOH \\ \quad\quad\;\, \| \\ \quad\;\, HC \cdot CH_3 \end{array}$$

α-Methyl-crotonsäure

Nach Wislicenus und Pückert[1]) verfährt man zur Darstellung von Tiglinsäure folgendermaßen:

Je 10 g Methylacetessigester werden in geräumigen Erlenmeyerschen Kolben mit 30 ccm Wasser und dann mit soviel Alkohol versetzt, daß eine homogene Lösung entsteht. Zu dieser gibt man in kleinen Portionen je 150 g 2proz. Natriumamalgam und hält durch Zusatz von Schwefelsäure die Reaktion des Gemisches schwach sauer. Vor jedem neuen Amalgamzusatz entfernt man das flüssige Quecksilber und trennt das ausgeschiedene Natriumsulfat durch Absaugen von der Flüssigkeit. Nachdem man mit wenig Alkohol nachgewaschen hat, wird das Filtrat weiter mit Amalgam behandelt. Die Reduktion wird in ungefähr 3 Tagen durchgeführt, alsdann die genau neutralisierte Lösung zur Trockene

[1]) Ann. 250 (1889) 243.

verdunstet und dem gepulverten Rückstand das Natriumsalz der α-Methyl-β-oxybuttersäure durch absoluten Alkohol erschöpfend entzogen. Nach vollständigem Abdunsten des Alkohols zersetzt man das Salz mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt die Säure mit Äther aus.

Nach dem Verdunsten des Äthers destilliert man die α-Methyl-β-oxybuttersäure aus dem Ölbade. Bei ca. 200° tritt die Spaltung in Wasser und Tiglinsäure ein, welch letztere sich aus dem Destillat in schönen Kristallen abscheidet.

Eigenschaften: Trikline Tafeln und Säulen, welche bei 64,5° schmelzen. Sdp. 198°. Reichlich löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Ölsäure,

$$\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} H \\ (CH_2)_7 \cdot COOH \end{matrix}$$

Zur Darstellung von reiner Ölsäure löst man technische Ölsäure in verdünnter Kalilauge, fällt durch Zusatz von Bleizucker die Fettsäuren als Bleisalze aus, trocknet diese Salze und zieht das Gemisch mit Äther aus, der nur das Bleioleat löst. Durch Zusatz von Salzsäure fällt man aus der ätherischen Lösung das Blei als Chlorblei, worauf man den Äther eindampft und den Rückstand in einem guten Vakuum destilliert.

Eigenschaften: Reine Ölsäure ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur erstarrt und dann bei 14° wieder schmilzt. Siedepunkt bei 10 mm Druck: 223°. An der Luft oxydiert sich die Säure langsam, wird gelb und riecht dann ranzig. Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagiert neutral.

Elaïdinsäure,

$$\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} (CH_2)_7 \cdot COOH \\ H \end{matrix}$$

Ölsäure läßt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure oder mit nitrosen Gasen leicht in Elaïdinsäure verwandeln. Farnsteiner[1]) empfiehlt den abgebildeten Apparat zu benutzen und folgendermaßen zu verfahren: Das Absorptionskölbchen (s. Abb.) wird mit Ölsäure beschickt und dann mittels einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dann läßt man unter guter Kühlung gemessene gleiche Mengen Stickoxyd und Sauerstoff nacheinander eintreten und schwenkt gut um. Als günstigste Bedingungen haben sich erwiesen eine Temperatur von 10—20° und 20—25 ccm Stickoxyd auf 1 g Öl.

[1]) Z. Unters. v. Nahr.- u. Genußm. 2, 1

Das entstehende Produkt ist kristallinisch, bläulich- oder grünlichweiß und enthält 82—86% Elaïdinsäure. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird es gereinigt.

Eigenschaften: Blätterige Kristalle vom Schmp. 51°. Sdp. 225° (bei 10 mm Druck). Sehr leicht löslich in Alkohol.

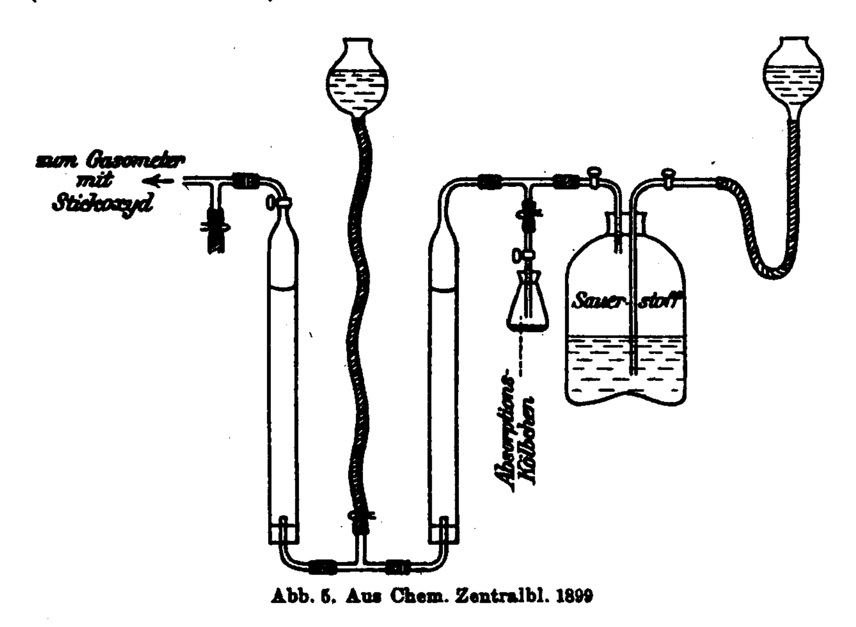


Abb. 6. Aus Chem. Zentralbl. 1899

Orthokohlensäuretetraathylester,

$$\begin{matrix} H_5C_2O \\ H_5C_2O \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Die Darstellung von Orthokohlensäureester geschieht nach folgender Methode von Bassett[1]):

40 g Chlorpikrin werden mit 300 g wasserfreiem Alkohol in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben gemischt und zum Sieden erhitzt. Dann trägt man nach und nach (in Portionen von je etwa $^1/_2$ g) 24 g Natrium ein, wobei man mit dem Erhitzen fortfährt, damit die Einwirkung eine vollkommene ist. Der Alkohol wird dann auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei sich eine ölige Flüssigkeit abscheidet. Dieselbe wird gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Der reine Ester geht bei 158—159° über.

Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: $C(NO_2)Cl_3 + 4\,NaOC_2H_5 = 3\,NaCl + NaNO_2 + C(OC_2H_5)_4$.

Eigenschaften: Ätherisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 158—159°. Spez. Gew. 0,925. Unlöslich in Wasser.

[1]) Ann. 132 (1864) 56.

Orthokohlensäuretetramethylester,

$$\begin{matrix} H_3CO \\ H_3CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

Der Tetramethylester der Orthokohlensäure, der lange Zeit als nicht darstellbar galt, kann unschwer nach folgender Methode von H. v. Hartel[1]) erhalten werden:

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben werden unter Kühlung 80 g Natrium in großen Stücken zu 500 g Methylalkohol gebracht. Schon bevor sich alles Natrium aufgelöst hat, läßt man durch den Kühler 100 g Chlorpikrin, das mit Methylalkohol verdünnt ist, langsam zutropfen, wobei eine heftige Reaktion einsetzt. Es scheidet sich Natriumchlorid und Natriumnitrit ab, und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Nachdem man das Gemisch noch etwa 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt hat, destilliert man mit einem guten Aufsatz den Methylalkohol ab, bis die Salzmasse fast trocken erscheint und der Ester an den Wänden des Kolbens sichtbar zurückfließt. Nach dem Erkalten wird die Salzmasse mit Wasser in Lösung gebracht und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Das ätherische Extrakt wird mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Äther abdestilliert und der gebildete Tetramethylester von dem in geringen Mengen entstandenen Kohlensäuredimethylester durch Fraktionieren getrennt. Das Produkt enthält dann immer noch ca. 2% unverbrauchtes Chlorpikrin. Um dieses zu beseitigen, läßt man die Flüssigkeit mit einer kleinen Menge Natriummethylat einige Zeit stehen und fraktioniert sie dann noch einmal.

Es ist vorteilhaft, den abdestillierten Methylalkohol und Äther zu einer Wiederholung der Synthese zu verwenden. Aus dem restlichen Methylalkohol scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser ganz erhebliche Mengen Ester aus, deren Isolierung sich lohnt. Auch durch Fraktionierung des abdestillierten Äthers kann noch etwas Ester gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der theoretisch möglichen Menge.

Oxalsäure,

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H_2O$$

Das gewöhnliche technisch reine Handelsprodukt ist oft durch Calciumoxalat verunreinigt. Um es zu reinigen, zieht man 1 kg rohe Oxalsäure mit 700 g siedendem Wasser aus, indem man einige Minuten kocht. Dann gießt man vom Rückstand ab und versetzt die Flüssigkeit mit

[1]) Ber. 60 (1927) 1841.

300 ccm rauchender Salzsäure und läßt erkalten. Die abgeschiedene Säure wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Zur Darstellung wasserfreier Oxalsäure wird die reine hydratische Oxalsäure im Trockenschrank bei 95° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei man sie in dünner Schicht in Glasschalen ausbreitet. Man füllt die entwässerte Säure, solange sie noch warm ist, in gutschließende Stöpselflaschen.

Eigenschaften: Die hydratische Säure bildet weiße, monokline Säulen vom spez. Gew. 1,6, die bei langsamem Erhitzen verwittern, bei raschem Erhitzen unter teilweiser Sublimation und Zersetzung bei 101,5° schmelzen. Löslich in 9 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther.

Die wasserfreie Oxalsäure bildet ein undurchsichtiges weißes Pulver, welches begierig Wasser anzieht. Schmelzpunkt (bei raschem Erhitzen) 189°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° unzersetzt.

Prüfung

5 g des Präparates dürfen beim Erhitzen in einer Platinschale keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

10 g kristallisierte Säure in 10 ccm heißem Wasser gelöst, müssen eine klare Lösung geben, welche beim Erkalten auf 15° 9 g Säure wieder ausscheidet.

Oxalsäure-monoäthylester,

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Oxalestersäure

Nach Anschütz[1]) erhitzt man das Gemenge gleicher Teile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf 135°, die Temperatur, bei welcher die Bildung des Ameisensäureesters beginnt. Dann läßt man erkalten, gießt von der ausgeschiedenen Oxalsäure ab und destilliert zunächst langsam unter stark vermindertem Druck aus dem Paraffinbade, dessen Temperatur nicht über 140° steigen soll. Das Manometer zeigt durch Verminderung des Vakuums die allmählich verlaufende Zersetzung der in dem rohen Oxalester gelösten freien Oxalsäure an, ebenso dann durch das allmähliche Steigen des Vakuums die Beendigung dieser Zersetzung. Durch zweimalige Rekti-

[1]) Ber. 16 (1883) 2413.

fikation unter stark vermindertem Druck gewinnt man die Estersäure in reinem Zustand.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit, die etwas schwerer flüssig ist als Oxalsäurediäthylester. Sdp. 117° (bei 15 mm Druck). Zersetzt sich mit Wasser in Oxalsäure und Alkohol. Reagiert stark sauer.

Oxalsäure-dimethylester,

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

Methyloxalat

H. Erdmann[1]) gibt für die Darstellung von Oxalsäuredimethylester folgende Vorschrift:

In ein Gemisch von 252 ccm Methylalkohol und 200 g entwässerter Oxalsäure leitet man Salzsäuregas in starkem Strom ein, kühlt die heiß gewordene Mischung in Eiswasser auf 0° ab, setzt das Einleiten des Gases bei dieser Temperatur bis zur Sättigung fort und läßt dann über Nacht stehen. Nun trägt man das Reaktionsprodukt in eine Mischung von gepulvertem Eis und fein gepulverter Kristallsoda mit der Vorsicht ein, daß die Masse stets kalt und alkalisch bleibt, saugt den in fester Form abgeschiedenen Ester ab, trocknet ihn und kristallisiert aus Ligroin um.

Eigenschaften: Monokline. Tafeln vom Schmp. 54°. Sdp. 163,3°; spez. Gew. 1,148.

Oxalsäure-diäthylester,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Bei der Darstellung der Oxalsäureester wird die Ausbeute leicht dadurch beeinträchtigt, daß die als Zwischenprodukte auftretenden Monoalkylester dazu neigen, Kohlendioxyd abzuspalten und Ameisensäureester zu bilden.

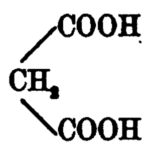
Gute Ausbeuten an Oxalsäurediäthylester liefert folgende — sinngemäß auch auf die Darstellung anderer Oxalsäurealkylester übertragbare — Vorschrift von A. Wahl[2]): In einem mit Rührwerk versehenen Reaktionsgefäß vereinigt man 360 g Alkohol (95proz.) mit 180 g konz. Schwefelsäure. Nach dem Erkalten fügt man hierzu eine Mischung von

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Bull. Soc. chim. 35 (1924) 314.

300 g gepulverter wasserfreier Oxalsäure und 600 g Benzol. Das Reaktionsgemisch wird bei Zimmertemperatur 10 Stunden gerührt. Dann trennt man die benzolische Schicht von der wässerig-schwefelsauren, wäscht sie mit Natriumbikarbonatlösung und destilliert das Benzol ab. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist fast reiner Oxalester. Ihre Destillation liefert etwa 80% der theoretisch möglichen Menge des Esters. (Der Zusatz von Benzol begünstigt die Esterifizierung deshalb, weil das Benzol das durch die Reaktion gebildete Wasser abtrennt.)

Malonsäure,



Die Darstellung von Malonsäure kann nach folgender Methode von Conrad[1]) erfolgen:

Man löst in einer großen Porzellanschale 100 g Monochloressigsäure in 200 ccm Wasser und neutralisiert mit ca. 75 g Kaliumkarbonat. Dann fügt man 80 g fein gepulvertes Cyankalium hinzu und erhitzt das Ganze auf einem Volhardschen Gasofen. Hiebei tritt unter Aufschäumen eine lebhafte Reaktion ein. Nach Ablauf derselben erhitzt man noch 2 Stunden, wobei man von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser ersetzt.

Zu dem Reaktionsprodukt fügt man eine konz. wässerige Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd und fährt mit dem Kochen fort, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit neutralisiert, worauf man die Malonsäure durch Calciumchlorid als malonsaures Calcium fällt. Dieses filtriert man ab, wäscht es mit kaltem Wasser aus und trocknet es bei 100°. Das so getrocknete Calciumsalz enthält 2 Mol. Kristallwasser. Ausbeute: 150 g.

Zur Darstellung der freien Säure suspendiert man 100 g des Calciumsalzes in 100 ccm heißem Wasser und fügt dazu eine konz. wässerige Lösung von 70 g kristallisierter Oxalsäure. Man filtriert vom ausgeschiedenen Calciumoxalat ab und dampft das Filtrat bis zum Beginn der Kristallisation ein.

Eigenschaften: Trikline Tafeln, die bei 132° schmelzen. Bei höherer Temperatur zerfällt die Säure glatt in Essigsäure und Kohlensäure. 100 Teile Wasser lösen bei 15° 140 Teile Säure. Auch in Alkohol leicht, in Äther weniger leicht löslich.

[1]) Ann. **204** (1880) 125.

Malonsäure-monoäthylester,

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Malonestersäure

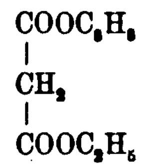
Das Kaliumsalz des Malonsäuremonoäthylesters erhält man nach Freund[1]) am besten folgendermaßen:

Eine Lösung von 25 g Malonsäureäthylester in 100 ccm absolutem Alkohol wird unter beständigem Umschütteln mit 8,7 g Kaliumhydroxyd, gelöst in etwa 100 ccm absolutem Alkohol, tropfenweise versetzt. Mitunter erstarrt das Gemisch zu einem Kristallbrei, der aber durch Umschütteln erst in Lösung gebracht werden muß, bevor man weitere Mengen Kaliumhydroxyd hinzufügt. Man läßt hierauf die ganze Masse so lange stehen, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Erhitzt man nun den Alkohol zum Sieden und filtriert heiß, so bleibt das malonsaure Kalium auf dem Filter, während das Filtrat zu einem Brei prachtvoller, großer, platter Nadeln erstarrt. Durch Konzentrieren der Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen, so daß die Gesamtausbeute ca. 70—80% des angewandten Esters beträgt.

Um die freie Estersäure zu erhalten, versetzt man nach Massol[2]) die wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure, läßt die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten und extrahiert den Rückstand mit Äther. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt die Estersäure neben einigen Kristallen von Malonsäure als sirupöse Flüssigkeit.

Eigenschaften: Sirupöse Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,201 (bei 0°). Löslich in Wasser. Das Kaliumsalz kristallisiert aus Alkohol in großen flachen Nadeln.

Malonsäure-diäthylester,



Malonsäureester läßt sich in bequemer Weise aus cyanessigsaurem Kalium nach einer Vorschrift von Claisen und Crismer[3]) erhalten.

Je 250 g Chloressigsäure löst man in 500 ccm Wasser, neutralisiert

[1]) Ber. 17 (1884) 780.

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) 6 (1891) 178.

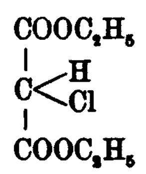
[3]) Ann. 218 (1883) 131.

durch Zufügen von etwa 187 g Kaliumkarbonat und erwärmt nach Zusatz von 175 g Cyankalium auf dem Sandbade bis zum Eintritt der unter lebhaftem Aufkochen sich vollziehenden Reaktion. Dann dampft man möglichst rasch auf dem Sandbade ein, bis ein in die zähflüssige bräunliche Salzmasse eintauchendes Thermometer beim Umrühren auf etwa 135° gestiegen ist. Auch während des Erkaltens muß das Produkt gut umgerührt werden, da es sonst zu einer steinharten, kaum pulverisierbaren Masse zusammenbackt. Das aus Chlorkalium und cyanessigsaurem Kalium bestehende Produkt wird zerkleinert, in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben mit $^2/_3$ seines Gewichtes Alkohol zusammengebracht und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure gesättigt. Zum Einleiten der Salzsäure muß man sich eines weiten Trichterrohres bedienen, da sich enge Röhren durch das auskristallisierende Salz verstopfen. Nach dem Erkalten gießt man das Ganze in Eiswasser, fügt zur leichteren Abscheidung des Esters noch Äther hinzu, trocknet die abgehobene Schicht über Chlorcalcium und rektifiziert.

Ausbeute: 230 g Malonester.

Eigenschaften: Angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 197,7—198,2 (korr.). Spez. Gew. 1,061 (bei 15°). Wenig löslich in Wasser.

Monochlormalonsäure-diäthylester,



Man erwärmt nach Conrad und Bischoff[1]) 32 g Malonester in einem Rundkolben auf 70—80° und leitet gleichzeitig einen ziemlich lebhaften Chlorstrom durch die Flüssigkeit. Die zuerst farblose Flüssigkeit wird grünlichgelb, bis die Chlorsubstitution eintritt. Dann entfärbt sie sich mit einem Mal und zugleich beginnt Salzsäure zu entweichen. Das Einleiten von Chlor wird nun ohne weitere Wärmezufuhr von außen fortgesetzt und beendet, wenn die Flüssigkeit sich durch Gegenwart überschüssigen Chlors wieder grünlich färbt. Das Reaktionsprodukt wird dann destilliert. Es entweicht anfangs bei langsamem Erhitzen Chlor und Chlorwasserstoff, dann steigt das Thermometer von 120 bis 220°, ohne daß etwas überdestilliert. Erst bei 220—223° geht die ganze Menge ohne nennenswerte Zersetzung über. Durch erneutes Fraktionieren wird die Flüssigkeit ganz rein erhalten.

---

[1]) Ann. 209 (1881) 219.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 221°. Spez. Gew. 1,185 (bei 20°). Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.

Dibrom-Malonsäure, $HOOC \cdot CBr_2 \cdot COOH$

Dibrommalonsäure erhält man nach Conrad und Reinbach[1]) am besten nach folgender Methode: 20,8 g Malonsäure werden mit 20 ccm verdünnter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure übergossen; zu diesem Gemisch fügt man unter Eiskühlung und stetem Umrühren 64 g Brom tropfenweise hinzu. Ist ungefähr die Hälfte der Brommenge verbraucht, so löst sich die Malonsäure vollständig auf. Bei weiterem Zusatz von Brom scheidet sich Dibrommalonsäure aus. Wird die Masse auf einem Saugfilter scharf abgesaugt und so lange in einen Vakuumexsikkator über Natronkalk gestellt, bis ihr kein Bromwasserstoff mehr anhaftet, so kann sie als reine Dibrommalonsäure betrachtet werden. Ausbeute 44 g (theoretisch 52 g).

Eigenschaften: Weiße Kristalle, die bei 147° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. (Nicht ganz reines Produkt schmilzt 5—10° tiefer). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, Petroläther und in konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Die wässerige Lösung spaltet bereits bei 50—60° Kohlensäure ab.

Dibrom-Malonsäuredimethylester, $CH_3OOC \cdot CBr_2 \cdot COOCH_3$

Die Verbindung kann durch Verestern von Dibrommalonsäure erhalten werden. Nach Conrad und Reinbach[2]) leitet man gasförmigen Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der Säure. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels erstarrt der gebildete Ester auf Zusatz von Wasser. Er wird aus Äther, Chloroform oder Holzgeist umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 64°.

Äthyl-Malonestersäure, $C_2H_5OOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot COOH$

Zur Darstellung von Äthylmalonestersäure, welche durch Verseifung von Äthylmalonester geschieht, ist es nach Staudinger und Bereza[3]) nicht notwendig, letztgenannte Verbindung zu isolieren. Man fügt zu dem Reaktionsprodukt von 480 g Malonsäurediäthylester (1 Mol.), 340 g Bromäthyl (1 Mol.) und 69 g Natrium (1 Mol.) in 1 Liter

[1]) Ber. 35 (1902) 1817.
[2]) Ber. 35 (1902) 1810.
[3]) Ber. 42 (1909) 4913.

absolutem Alkohol unter Kühlung und Anwendung eines guten Rührwerkes eine Lösung von 170 g Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 800 ccm Alkohol. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden sich selbst überlassen, dann der Alkohol abdestilliert und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Durch Ausäthern wird etwas unverseifter Ester entfernt; dann wird angesäuert, wobei sich die Äthylmalonestersäure zum größten Teil als Öl ausscheidet. Die Estersäure wird in Äther aufgenommen, der ätherische Auszug zur Entfernung von etwas beigemengter Äthylmalonsäure wiederholt mit Wasser geschüttelt; nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther im Vakuum abdestilliert. Ausbeute 320 g (67%) an öliger Äthylmalonestersäure. Die so erhaltene Substanz ist nicht ganz rein, sondern enthält geringe Mengen Äthylmalonsäure.

Eigenschaften: Ganz rein wurde die Verbindung noch nicht dargestellt. Die nach obiger Vorschrift erhaltene Substanz bildet eine ölige Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen auf 120° unter Bildung von Kohlensäure und Buttersäure zersetzt.

Bernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Die Bernsteinsäure wird von der Technik durch Destillation von Bernsteinabfällen dargestellt und so billig geliefert, daß ihre Gewinnung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Monokline Säulen vom Schmp. 185° (korr.). Die Verbindung siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spez. Gew. 1,554.

100 Teile Wasser lösen nach Miczynski[1]):

bei 0°	2,804 Teile	bei 50°	24,417 Teil
„ 10°	4,511 „	„ 60°	35,826 „
„ 20°	6,893 „	„ 70°	51,072 „
„ 30°	10,584 „	„ 80°	70,788 „
„ 40°	16,214 „		

Bei 15° sind in 100 Teilen einer gesättigten Lösung in reinem Äther enthalten 1,249 Teile, in Alkohol von 90% 11,004 Teile, in absolutem Alkohol 6,98 Teile Bernsteinsäure.

Prüfung[2])

Nicht flüchtige Bestandteile. 1 g Bernsteinsäure soll, in einem Platinschälchen erhitzt, sich verflüchtigen, ohne einen wäg-

[1]) Monatsh. 7 (1886) 265.

[2]) E. Merck 42, Prüf. der chem. Reagentien, Darmstadt.

baren Rückstand zu hinterlassen. Bildung von Kohle soll dabei nicht beobachtet werden.

Oxalsäure. Die Lösung von 1 g Bernsteinsäure in 20 ccm Wasser soll durch Calciumchloridlösung nicht verändert werden.

Weinsäure und Sulfat. Die wässerige Lösung von 1 g Bernsteinsäure in 20 ccm Wasser darf nach Zusatz von Kaliumacetat- oder Bariumnitratlösung nach 15stündigem Stehen keine Abscheidung zeigen.

Chlorid. Werden 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 20) mit 2 oder 3 ccm Salpetersäure (1,150—1,152) versetzt, so darf nach Zusatz von Silbernitratlösung höchstens eine schwache Opaleszenz eintreten.

Ammoniumsalze. 1 g Bernsteinsäure soll beim Erwärmen mit 10 ccm Natronlauge (1,3) Ammoniak nicht entwickeln, welches durch feuchtes Lackmuspapier nachzuweisen wäre.

Schwermetalle. 1 g Bernsteinsäure in 20 ccm Wasser gelöst, soll durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

Quantitative Bestimmung. Man löst 1 g Bernsteinsäure in 50 ccm Wasser und titriert unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator mit Normal-Kalilauge.

1 ccm Normal-Kalilauge: 0,059 025 g Bernsteinsäure, log. 77 103.

Bernsteinsäure-Diäthylester,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Nach einer Vorschrift von E. Fischer und A. Speier[1]) wird ein Gemisch von 10 Teilen Bernsteinsäure und 50 Teilen einer 0,5—1,5proz. Lösung von Chlorwasserstoff in absolutem Alkohol am Rückflußkühler 4 Stunden auf Siedetemperatur gehalten und dann der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit der fünffachen Menge Wasser versetzt, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittels festem Kaliumkarbonat destilliert man den Äther ab und fraktioniert den hinterbleibenden Ester.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 217,7° (korr.) und vom spez. Gew. 1,0718 (bei 0°). Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther.

---

1) Ber. **28** (1895) 3252.

d, l-Monobrombernsteinsäure,

BrCH · COOH
|
CH_2 · COOH

Bernsteinsäure läßt sich in Gegenwart von rotem Phosphor leicht bromieren. Nach Volhard [1]) ist es zweckmäßig, an Stelle des Phosphors fertig gebildetes Phosphortribromid anzuwenden. Man übergießt in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler 100 Teile Bernsteinsäure mit 180 Teilen Phosphortribromid und läßt dazu nicht allzu rasch 260 Teile Brom fließen. Die Mischung läßt man über Nacht stehen und erwärmt dann im Wasserbade, bis das Brom verschwunden ist. Die Reaktion verläuft, wenn man nicht zu rasch erwärmt, sehr ruhig und glatt. (Der entweichende Bromwasserstoff wird in einer Vorlage mit Wasser absorbiert.) Man läßt dann unter Anwendung eines gut ziehenden Abzuges das Reaktionsprodukt in siedendes Wasser tropfen. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich, und wenn das Bromid nicht allzuschnell nachfließt, wird das Sieden nicht zu stürmisch. Wenn alles Bromid zugegeben ist, filtriert man (wenn nötig) die Flüssigkeit kochend heiß. Man läßt dann erkalten und entzieht der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Äther die Hauptmenge der Brombernsteinsäure. Diese wird vom Wasser ziemlich fest gehalten, so daß das Ausschütteln öfters zu wiederholen ist. Die ätherische Lösung wird durch Chlorcalcium entwässert und der Äther abdestilliert. Den Rückstand läßt man an der Luft verdunsten, löst den krümeligen Rückstand nach gutem Abpressen in möglichst wenig heißem Wasser, kocht mit Tierkohle, filtriert und läßt die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure verdunsten.

Eigenschaften: Kleine Prismen vom Schmp. 152°. Löst sich in 5,2 Teilen Wasser von 15,5°. Zerfällt beim Erhitzen auf 158° glatt in Fumarsäure und Bromwasserstoff.

Sym. Dibrombernsteinsäure,

Br · CH · COOH
|
Br · CH · COOH

Mesodibrombernsteinsäure

Man bringt nach Baeyer [2]) fein zerriebene Fumarsäure in Portionen von 58 g mit 80 g Brom und dem gleichen Volumen Wasser in $^1/_3$ Liter-Sodawasserflaschen mit Druckverschluß, erhitzt im Wasserbade möglichst schnell bis zum Siedepunkt des Wassers und erhält $^1/_2$ Stunde

---

[1]) Ann. 242 (1887) 148.
[2]) Ber. 18 (1885) 677.

bei dieser Temperatur. Die Addition des Broms verläuft fast quantitativ; beim Öffnen der erkalteten Flaschen zeigt sich nur ein geringer Druck. Man wäscht die Substanz mit Wasser und trocknet sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Die so in fast quantitativer Ausbeute erhaltene Verbindung ist stets mit etwa 1% Fumarsäure verunreinigt. Sie kann gereinigt werden durch Eintragen in heißes Wasser, rasches Aufkochen und Filtrieren der Lösung.

Eigenschaften: Große Kristalle, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Sublimiert beim Erhitzen.

Glutarsäure,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Nach Markownikoff[1]) werden gleiche Gewichtsteile Trimethylenbromid und Cyankalium in Gegenwart von Alkohol 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert. Durch Abdestillieren des Äthers und Rektifizieren des Öles erhält man Propylencyanid, $NC \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$. Dasselbe wird mit der sechsfachen Menge konz. Salzsäure etwa 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wird die Flüssigkeit bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der Auszug wieder eingedampft. Die so erhaltene Säure wird mit wenig Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Große monokline Prismen vom Schmp. 97,5°. Sdp. 302—304° unter Atmosphärendruck (geringe Zersetzung), bei 200° unter 20 mm Druck. 1 Teil Säure löst sich in 1,2 Teilen Wasser von 14°.

Adipinsäure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

Hexandisäure, Butan-α,δ-dicarbonsäure

Nach Mannich und Hänku[2]) löst man 120 g kristallisiertes Natriumkarbonat in 1 Liter Wasser, gibt 60 g käufliches Cyklohexanol hinzu und darauf allmählich unter häufigem Umschütteln eine Lösung von 270 g Kaliumpermanganat in 5 Liter Wasser. Nach 3 Tagen wird abgesaugt, das Filtrat auf 500 ccm eingedampft, mit Salzsäure neutra-

[1]) Ann. 182 (1876) 341.

[2]) Ber. 41 (1908) 575; s. a. Ber. 32 (1899) 1771.

lisiert und noch mit 120 g Salzsäure von 38% versetzt. Die Adipinsäure scheidet sich dabei in blendend weißen kleinen Kristallen aus. Nach dem Auswaschen mit Wasser zeigt sie sofort den Schmp. 151°. Anbeute 80% der Theorie.

Eigenschaften: Monokline prismatische Kristalle (aus Eisessig). 100 Teile Wasser lösen bei 15° 1,44 Teile. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. Aus heißer Salpetersäure kristallisiert die Säure unverändert aus, durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie zunächst in das Anhydrid über, welches beim langsamen Destillieren unter gewöhnlichem Druck Cyklopentanon liefert.

d, l-Brenzweinsäure,

$$\begin{array}{l} H_3C\cdot CH\cdot COOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad H_2C\cdot COOH \end{array}$$

Methylbernsteinsäure

Zur Darstellung von Brenzweinsäure empfiehlt H. Erdmann[1]) folgende von Kekulé[2]) stammende Methode:

1 kg kristallisierte Zitronensäure wird in eine Nickelschale auf dem Gasofen geschmolzen und so lange erhitzt, bis die Temperatur 150° beträgt. Dann verteilt man die geschmolzene Säure in 4—5 Glasretorten von $^1/_2$ Liter Inhalt und destilliert aus diesen mit der vollen Flamme eines großen Brenners so rasch als möglich. Die Dämpfe werden durch ein weites Luftkühlrohr von 2 m Länge geführt und dann in einem Zweiliterkolben gesammelt, der mit fließendem Wasser gekühlt ist.

Die vereinigten Destillate, welche ein Gemisch verschiedener isomerer ungesättigter Säuren von der Zusammensetzung $C_3H_4(COOH)_2$ enthalten, bringt man nach dem Erkalten in eine Porzellanschale von 3 Liter Inhalt, fügt $^1/_2$ kg zerstoßenes Eis hinzu und trägt im Laufe von 1—2 Stunden $2^1/_4$ kg 10proz. Natriumamalgam unter Umrühren mit einem starken Glasstab ein. Das Natrium geht rasch und fast ohne Gasentwicklung in Lösung. Wenn die Reaktion neutral geworden ist, fügt man allmählich 260 g konz. Schwefelsäure, die man vorher mit 1 Liter Wasser verdünnt hat, portionsweise hinzu und sorgt dafür, daß die Mischung ständig sauer bleibt. Wenn das Amalgam verbraucht ist, trennt man vom Quecksilber, dampft die wässerige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene und zieht den gepulverten Rückstand einige Male mit heißem Alkohol aus. Die beim Abdestillieren des Alkohols kristallinisch hinterbleibende Brenzweinsäure kristallisiert man aus heißem Wasser ($^1/_2$ ihres Gewichtes) unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Aus

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ann. Suppl. 1 (1861/62) 338; 2 (1862/63) 95.

der Mutterlauge kann man noch das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz darstellen, das man aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Sternförmig gruppierte trikline Prismen, welche bei 112° schmelzen. Spez. Gew.: 1,4105. Löslich in 1,5 Teilen Wasser von 20°; leicht löslich in Alkohol und Äther.

Asym. Dimethylbernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} H_3C \\ H_3C \end{array} > C-COOH \\ \quad | \\ H_2C-COOH$$

Man fügt nach Vorländer und Gärtner[1]) zu der Lösung von 10 g Dimethylhydroresorcin und 30 g Kristallsoda in 1 Liter Wasser nach und nach bei 40—50° eine Lösung von 52 g Kaliumpermanganat in etwa 3,5 Liter Wasser. Wenn die Rotfärbung nicht mehr verschwindet, engt man das Filtrat vom Mangandioxyd auf ein kleines Volumen ein, säuert mit Salzsäure an und entzieht der Flüssigkeit die Dimethylbernsteinsäure durch Ausschütteln mit Essigester. Die rohe Säure reagiert nicht mit Eisenchlorid (Abwesenheit von Hydroresorcin) und löst sich beim Verreiben mit Wasser zum größten Teil leicht auf. Nur eine geringe Menge eines anderen Körpers bleibt zurück.

Der wässerige Auszug hinterläßt beim Eindampfen 9 g Dimethylbernsteinsäure, welche mit Hilfe des in heißem Wasser wenig löslichen Bariumsalzes und durch Umkristallisieren aus Benzol vollkommen gereinigt werden kann.

Eigenschaften: Dicke, kurze, glasglänzende trikline Prismen (aus Benzol), die bei 140° schmelzen. Die Substanz geht bei 165—170° in das Anhydrid über. 100 Teile Wasser lösen bei 14° 7,52 Teile Säure. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton; sehr schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Benzol.

n-Pimelinsäure, $HOOC \cdot (CH_2)_5 \cdot COOH$

Die Darstellung von n-Pimelinsäure geschieht nach Einhorn und Lumsden[2]) am zweckmäßigsten durch geeignete Reduktion von Salicylsäure.

Man erhitzt 10 g Natrium und 50 g Amylalkohol zum Sieden und läßt, nachdem ein Teil des Metalles in Lösung gegangen ist, aus einem

[1]) Ann. 308 (1899) 15.

[2]) Ann. 286 (1895) 259.

Tropftrichter zu der stets siedenden Flüssigkeit eine Auflösung von 5 g Salicylsäure in 100 g Amylalkohol langsam hinzutropfen. Wenn das Natrium beinahe verbraucht ist, fügt man noch weitere 7—10 g portionsweise so hinzu, daß ein neues Stück Metall erst dann eingetragen wird, wenn das vorhergehende beinahe aufgelöst ist.

Während der Reaktion trübt sich die Flüssigkeit anfangs, indem sich salicylsaures Salz abscheidet, welches jedoch in dem Maße, als der Reduktionsprozeß fortschreitet, wieder, und zwar schließlich vollständig, in Lösung geht. Es ist zweckmäßig, die Temperatur der Reaktionsmasse nicht über 165—170° steigen zu lassen und zu verhindern, daß sich aus der Flüssigkeit Natriumamylat ausscheidet, Bedingungen, welche sich nötigenfalls durch Zusatz von etwas Amylalkohol leicht einhalten lassen.

Nach Beendigung der Reaktion kühlt man die Flüssigkeit auf ca. 100° ab und schüttelt sie mit nicht zu wenig Wasser durch. Die vom Amylalkohol getrennte alkalische wässerige Flüssigkeit wird zur Entfernung von gelöstem Amylalkohol auf dem Wasserbade eingeengt und dann mit Salzsäure angesäuert. Hiebei scheidet sich ein braunes Öl und zuweilen, wenn die Reduktion keine vollständige war, auch etwas unveränderte Salcylsäure ab. Man extrahiert die saure Flüssigkeit nun mit Äther, dampft sie stark ein und extrahiert abermals. Nach dem Abdunsten des Äthers aus den vereinten Extrakten hinterbleibt ein fester kristallinischer Rückstand, welcher mit einem Öl durchdrängt ist. Dieses Rohprodukt wird mit Wasser erwärmt, wobei sich die Kristalle auflösen und das Öl zurückbleibt. Nachdem man letzteres entfernt hat, scheidet sich aus der wässerigen Flüssigkeit beim Erkalten etwa vorhandene Salioylsäure ab, und aus dem genügend eingeengten Filtrat kristallisiert dann die Pimelinsäure aus.

Je eine mit 5 g Salicylsäure ausgeführte Operation ergibt nahezu 5 g Pimelinsäure. Führt man den Reduktionsprozeß mit 10 oder 15 g Salicylsäure in einer Portion aus, so werden die Ausbeuten viel geringer.

Zur Entfernung von noch etwa beigemengter Salicylsäure löst man die rohe Pimelinsäure in Soda und fügt in der Kälte Kaliumpermanganatlösung hinzu, welche die Salicylsäure zerstört. Hält sich die Rötung schließlich $^1/_4$ Stunde lang, so entfärbt man mit etwas schwefliger Säure, säuert mit Salzsäure an und isoliert nun die gereinigte Pimelinsäure wieder.

Eigenschaften: Lange feine Nadeln (aus Benzol) oder große, dünne, rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmp. 105°; Sdp. 223° (bei 15 mm Druck). 100 ccm der gesättigten wässerigen Lösung enthalten bei 20° 5 Teile Säure. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol.

Isopropylbernsteinsäure,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H_2C \cdot COOH \\ \qquad\qquad\qquad | \\ \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>CH \cdot HC \cdot COOH \end{array}$$

Gewöhnliche Pimelinsäure

Isopropylbernsteinsäure läßt sich nach einer Methode von Hlasiwetz und Grabowski[1]) sowie von Kachler[2]), durch Alkalischmelze von Kampfersäure erhalten.

Man schmilzt Portionen von 15—20 g Kampfersäure mit der dreifachen Menge Kaliumhydroxyd in einer Silberschale so lange, bis eine Wasserstoffentwicklung eintritt, mäßigt dann die Temperatur und erhitzt weiter, bis der anfänglich auftretende kleinblasig graue Schaum sich bräunlich zu färben beginnt und großblasig flaumig wird. (Wenn man über diesen Punkt hinaus erhitzt, so tritt auch bei fortgesetztem Rühren leicht Verkohlung ein.)

Man löst dann die Schmelze in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, läßt zur möglichst vollkommenen Abscheidung von etwas harziger Masse längere Zeit stehen, filtriert dann, schüttelt mit Äther aus und destilliert den vom Äther befreiten Rückstand längere Zeit mit Wasserdampf, um die flüchtigen Fettsäuren zu entfernen. Auf Zusatz von Chlorcalcium zu dem mit Ammoniak alkalisch gemachten Destillationsrückstand fällt nun beim Aufkochen sofort das körnig kristallinische Kalksalz der Säure aus, und zwar zunächst noch stark gefärbt. Nachdem man es ausgewaschen hat, zersetzt man es in der Hitze mit verdünnter Schwefelsäure, filtriert, entfärbt mit Kohle und gewinnt nun durch wiederholtes Ausziehen mit Äther die Säure.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren der zuerst anschießenden, warzigen Kristalle, die schon ziemlich farblos sind, erhält man die Pimelinsäure in glashellen Kristallkrusten.

Eigenschaften: Glashelle Kristalle vom Schmp. 116°. Geht beim Schmelzen langsam in das Anhydrid über. Leicht löslich in lauwarmem Wasser, Benzol und Chloroform.

Korksäure, $HOOC \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$

Suberinsäure

Korksäure kann durch Oxydation von Rizinusöl mittels Salpetersäure nach einer Methode von Arppe[3]) erhalten werden. H. Erdmann[4]) gibt folgende Ausführungsform des Verfahrens an:

[1]) Ann. 145 (1868) 207.
[2]) Ann. 169 (1873) 168.
[3]) Ann. 120 (1861) 288, 292; 124 (1862) 89.
[4]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

In einem Glasballon von 20 Liter Inhalt erhitzt man 4 Liter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 auf einem Volhardschen Gasofen bis zum Sieden. Der Glasballon ist mit einem Vorstoß verbunden, an den sich ein sehr gut wirkender Glaskühler anschließt. Außerdem geht durch den Hals des Glasballons ein Hahntrichterrohr, das gerade in der Mitte des Ballons in einer feinen Spitze endigt. Sobald die Salpetersäure ins Sieden gekommen ist, läßt man allmählich 1 Liter Rizinusöl zutropfen. Dabei findet so lebhafte Reaktion statt, daß man die Flammen des Gasofens ganz klein stellt und das Tempo der Tropfen so regelt, daß der Kühler die sich entwickelnden Dampfmassen bewältigen kann.

Ist auf diese Weise alles Rizinusöl eingetragen, so wird das Gemisch noch 1 Tag lang erhitzt. Dann läßt man erkalten.

Unter den Oxydationsprodukten befindet sich außer Korksäure und Azelaïnsäure ein flüchtiges Öl und ein nicht flüchtiger öliger Körper, teils auf der sauren Lösung schwimmend, teils darin aufgelöst. Nachdem mittels Scheidetrichter das Öl entfernt ist, wird die Salpetersäure durch Abdampfen und allmähliches Zugießen von Wasser entfernt, wobei von dem öligen Körper noch mehr abgeschieden wird. Ist die klare gelbliche Lösung genug eingeengt, so erstarrt sie fast gänzlich zu einer weißen körnigen Masse. Dieses feste Säuregemisch saugt man auf einem Nutschenfilter ab und wäscht es mit kaltem Wasser, wobei hauptsächlich Oxalsäure in Lösung geht. Das zurückbleibende schwerer lösliche Säuregemisch wird aus heißem Wasser umkristallisiert und dadurch von Oxalsäure und dem öligen Körper vollständiger gereinigt. Die nach dem Erkalten wieder ausgeschiedene Kristallmasse wird mit kaltem Wasser auf dem Trichter gewaschen, getrocknet, geschmolzen und nach dem Erstarren gepulvert. Aus diesem geschmolzenen Pulver werden nun die leichter löslichen Säuren mit Wasser vollständig ausgezogen, ohne daß dabei eine erhebliche Verminderung der schwerer löslichen Hauptmasse stattfindet. Das mit Wasser behandelte Pulver wird wieder vollständig getrocknet, darauf mit kaltem Äther behandelt, wodurch die Azelaïnsäure aufgelöst und von der Korksäure getrennt wird. Man führt diese Extraktion in der Weise aus, daß man in einem Scheidetrichter das Pulver mit ungefähr dem doppelten Volumen Äther übergießt, das Gemisch kräftig durchschüttelt und nach einer Weile die klare Lösung in einen Kolben dekantiert, aus dem man den Äther abdestilliert. Mit diesem Äther wiederholt man die Extraktion noch einigemal, wodurch der in Äther lösliche Teil vollständig ausgezogen wird. Die Korksäure bildet im wesentlichen denjenigen Teil von den körnigen Oxydationsprodukten des Rizinusöls, welcher vom Äther nicht oder nur schwierig aufgenommen wird, durch mehrmaliges Umkristallisieren aus kochendem Wasser liefert er reine Korksäure.

Verdunstet man jeden der ätherischen Auszüge für sich, so bemerkt man, daß die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Öl enthalten. Dann folgen Auszüge, welche nur aus Azelaïnsäure bestehen, hierauf solche, welche Gemenge von Azelaïnsäure und Korksäure enthalten, und zuletzt bekommt man Extrakte von reiner Korksäure.

Ausbeute: etwa 4% Korksäure und 3,3% Azelaïnsäure (s. dort) vom Gewicht des angewandten Rizinusöles.

Eigenschaften: Lange Nadeln oder unregelmäßige Tafeln vom Schmp. 140°. Die Substanz sublimiert im Kathodenvakuum in Nadeln bei 150—160° unter teilweiser Zersetzung. 100 Teile der gesättigten wässerigen Lösung enthalten bei 20° 0,16 Teile Korksäure.

Azelaïnsäure, $HOOC \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$

Die bei der Darstellung der Korksäure (s. dort) gewonnenen ätherischen Auszüge werden abdestilliert. Der Rückstand wird mit Magnesiumkarbonat neutralisiert und die Lösung zum Sirup eingedampft. Das beim Erkalten abgeschiedene Salz wird auf der Nutsche abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Magnesiumsalz in heißer verdünnter Salzsäure und filtriert. Beim Erkalten kristallisiert die Azelaïnsäure aus.

Eigenschaften: Große Kristallblätter oder lange, abgeplattete Nadeln vom Schmp. 106°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Fumarsäure,

$$\begin{array}{l} HOOC \cdot CH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad HC \cdot COOH \end{array}$$

Man erhitzt nach Baeyer[1]) Äpfelsäure in Portionen von $^1/_2$ kg in einem emaillierten offenen Topf ungefähr 40 Stunden im Ölbade auf 140—150°. Die nach dem Erkalten vollständig erstarrte Masse wird in heißem Wasser gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich die Fumarsäure ab. Die Mutterlauge wird eingedampft und der Rückstand noch einmal ebenso behandelt.

Ausbeute: 87% der Theorie.

Eigenschaften: Kleine Prismen, Nadeln oder Blätter, die beim Erhitzen im offenen Röhrchen fast unzersetzt bei 200° sublimieren, ohne

[1]) Ber. 18 (1885) 676.

vorher zu schmelzen. Schmelzpunkt im geschlossenen Röhrchen: 286 bis 287°. Löslich in 150 Teilen Wasser von 16,5°, in 21 Teilen kaltem 76proz. Alkohol.

Maleïnsäure,

H · COOH
‖
H · COOH

Man läßt zur Darstellung von Maleïnsäure nach Anschütz[1]) auf möglichst trockene Äpfelsäure Acetylchlorid im Überschuß einwirken. Die zur Bildung von Acetyläpfelsäurechlorid führende Reaktion tritt von selbst ein und unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung löst sich die Äpfelsäure auf. Durch Erhitzen am Rückflußkühler im Wasserbade führt man die Reaktion zu Ende und unterwirft alsdann die klare, wenn nötig filtrierte Lösung der fraktionierten Destillation unter gewöhnlichem Druck. Bei etwa 210° destilliert Maleïnsäureanhydrid über. Dasselbe wird aus Chloroform umkristallisiert und dann durch Kochen mit Wasser und Eindunsten der Lösung in Maleïnsäure verwandelt.

Eigenschaften: Monokline Prismen vom Schmp. 130°. Spez. Gew. 1,590. Löslich in 2 Teilen Wasser von 10°. Beginnt bei 160° zu sieden und wird bei rascher Destillation größtenteils unverändert erhalten, weil das überdestillierende Anhydrid sich sofort wieder mit dem abgespaltenen Wasser verbindet.

Acetylendikarbonsäure, HOOC · C≡C · COOH

Die Darstellung von Acetylendicarbonsäure kann nach Baeyer[2]) auf folgende Weise geschehen:

Eine wieder erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heißem Alkohol wird mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge (4 Mol.) in nicht zu großen Portionen versetzt und 1 Stunde lang auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Das Ende der Reaktion läßt sich daran erkennen, daß eine abgegossene Probe der Flüssigkeit beim Erkalten zwar Kristalle absetzt, sich aber nicht milchig trübt. Ist letzteres der Fall, so muß noch so viel alkoholische Kalilauge zugegeben werden, daß die erwähnte Erscheinung nach kurzem Kochen nicht mehr eintritt. Auch soll die Flüssigkeit am Ende der Operation schwach alkalisch reagieren. Der aus Bromkalium und acetylendikarbonsaurem Kalium bestehende Niederschlag wird darauf mit

[1]) Ber. 14 (1881) 2791.
[2]) Ber. 18 (1885) 677, 2269.

Alkohol gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und in möglichst wenig Wasser gelöst. Die filtrierte Lösung versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure bis zum Eintritt der Tropäolinreaktion. Nach mehrstündigem Stehen wird das nahezu vollständig auskristallisierte Kalisalz abfiltriert und mit überschüssiger 40proz. Schwefelsäure zersetzt, worauf man die Flüssigkeit von der abgeschiedenen Fumarsäure abfiltriert und mit Äther 15- bis 20mal extrahiert. Die ätherische Lösung wird durch Abdestillieren konzentriert und dann zum freiwilligen Verdunsten und Kristallisieren staubfrei aufgestellt.

Ausbeute: 30% des Ausgangsmaterials (statt 40%).

Eigenschaften: Große, wasserhaltige Kristalle, die über Schwefelsäure das Kristallwasser verlieren und dann aus Äther in dicken, glänzenden viereckigen Tafeln vom Schmp. 178—179° kristallisieren.

Aconitsäure,

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad HOOC \cdot CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \\ HOOC \cdot CH_2 \cdot C \cdot COOH \end{array}$$

Aconitsäure läßt sich in sehr einfacher Weise nach der folgenden Vorschrift von Hentschel[1]) darstellen:

100 g kristallisierte Zitronensäure werden mit einem Gemisch von 100 g konz. Schwefelsäure und 50 g Wasser 4—6 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich ein fester Kuchen von Aconitsäurekristallen ab. Die Kristalle werden mit konz. Salzsäure, in welcher die Aconitsäure schwer löslich ist, angerührt, auf ein Asbestfilter gebracht und ausgewaschen, bis die Schwefelsäure vollständig entfernt ist. Ausbeute: 35—45 g.

Eigenschaften: Vierseitige Kristallblättchen, die bei 186° (nach Claisen 191°) unter Zersetzung schmelzen. 100 Teile Wasser von 13° lösen 18,62 Teile Aconitsäure. Leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Äthantetrakarbonsäure-tetraäthylester,

$$\begin{array}{l} HC{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ | \\ HC{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \end{array}$$

Nach Bischoff und Rach[2]) verfährt man folgendermaßen: Man löst 2,3 g Natrium in absolutem Alkohol, fügt zur erkalteten

[1]) J. prakt. Chem. (3) 55 (1887) 205.

[2]) Ber. 17 (1884) 2781.

Lösung 10 g Malonsäurediäthylester und versetzt die klare Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Äther. Dann läßt man eine ätherische Lösung von 12,7 g Jod zufließen. Durch kräftiges Umschütteln wird Entfärbung der ganzen Jodmenge bewirkt. Hierauf wird mit Wasser das Jodnatrium ausgezogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Thiosulfatlösung durchgeschüttelt, dann abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Öl erstarrt zu farblosen, bis zu 5 cm langen Primen von reinem Äthantetracarbonsäureester. Ausbeute nahezu quantitativ. Die Substanz kann aus Ligroin umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Sehr lange Nadeln vom Schmp. 76°.

Äthylentetrakarbonsäure-tetraäthylester,

$$\begin{array}{l} C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \| \\ C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \end{array}$$

Man versetzt nach Bischoff und Rach[1]) eine absolute alkoholische Lösung von 4,6 g Natrium mit 16 g Malonester, wobei sich eine breiig-gallertige Masse ausscheidet. Hierzu fügt man unter Umschütteln allmählich eine ätherische Lösung von 25,4 g Jod, schüttelt die Reaktionsflüssigkeit noch einige Zeit, nimmt das gebildete Jodnatrium mit Wasser auf und entfärbt die ätherische Flüssigkeit durch Schütteln mit verdünnter Thiosulfatlösung. Dann trocknet man mit Chlorcalcium und dampft den Äther ab. Die zurückbleibende Reaktionsmasse wird durch einmaliges Umkristallisieren geschieden in zuerst sich ausscheidenden Äthantetrakarbonsäureester (lange Prismen; Schmp. 76°) und kurze, dicke, 4- und 6seitige Prismen des Äthylentetracarbonsäureesters (Schmp. 56°). Die Ausbeute an letzterem beträgt 12 g. Die Trennung gelingt leicht, wenn man in dem Augenblick, wo die ätherische Lösung die charakteristischen Prismen des Äthylentetrakarbonsäureesters auszuscheiden beginnt, in der Kälte filtriert.

Eigenschaften: Monokline Prismen vom Schmp. 56—58°. Sehr leicht löslich in Äther und kochendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

Glykolsäure, $HOCH_2 \cdot COOH$

Die Gewinnung von Glykolsäure aus Chloressigsäure geschieht zweckmäßig auf folgendem, von E. J. Witzemann[2]) angegebenen Weg:

---

[1]) Ber. 17 (1884) 2781.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 110.

100 g käufliche Chloressigsäure werden in 1 Liter Wasser gelöst und allmählich mit 240 g käuflichem Bariumkarbonat versetzt. Die Mischung erhitzt man auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, bis kein Kohlendioxyd mehr entwickelt wird, was etwa 30 Stunden in Anspruch nimmt. Besonders gegen Ende der Umsetzung muß zuweilen umgeschüttelt werden. Der Überfluß an Bariumcarbonat wird dann abfiltriert und das Filtrat mit 104 g 95proz. Schwefelsäure (95% der berechneten Menge) versetzt. Nach mehrstündigem Stehen auf dem Wasserbad wird das gebildete Bariumsulfat auf einen Büchnertrichter abgesaugt und einige Male ausgewaschen. Das Filtrat und die Waschwässer werden vereinigt und solange mit Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, bis die Lösung nur noch einen ganz geringen Niederschlag von Bariumsulfat liefert. Nach erneuter Filtration wird nun im Vakuum abdestilliert. Eine dabei nachträglich auftretende geringe Ausscheidung von Bariumsulfat wird wiederum abfiltriert. Die Konzentrierung im Vakuum wird dann fortgesetzt, solange unter Beibehaltung der Badtemperatur, die bei der noch verdünnten Flüssigkeit zum Sieden führte, Wasser übergeht. (Zu starkes Konzentrieren wirkt schädlich!) Die konz. Flüssigkeit, ein Sirup, riecht stark nach Salzsäure; um die Hauptmenge dieser Säure zu entfernen, wird die Lösung noch einige Stunden auf dem Wasserbad im Abzug erhitzt. Nach dem Erkalten impft man, falls nicht spontan Kristallisation eintritt, mit Kriställchen, die beim Reiben eines Tropfens der Flüssigkeit mit einem Glasstab erhalten werden. Nun erfolgt rasche Kristallabscheidung (etwa 40% der theoretisch möglichen Menge).

Wenn man genügend weit eingedampft hatte, ist weiteres Einengen des Filtrates zwecklos; denn die Lösung liefert dann keine Kristalle mehr, sondern wird zu einer gelatinösen Masse. Dagegen läßt sich noch eine beträchtliche Ausbeute an glykolsaurem Calcium gewinnen, wenn man die Flüssigkeit mit Calciumhydroxyd versetzt, bis sie dauernd alkalisch reagiert, und dann stufenweise abdampft, bis beim Erkalten kein Kristallisat von Calciumglykolat mehr entsteht. Durch Umsetzung mit der berechneten Menge Oxalsäure ist aus dem Calciumsalz die freie Glykolsäure zu gewinnen, und zwar zweckmäßig nach folgender Vorschrift von Hölzer[1]:

Zunächst ist es notwendig, durch eine genaue Kalkbestimmung des lufttrockenen Salzes die zur Abscheidung nötige Menge Oxalsäure zu bestimmen. Diese Bestimmung muß sehr genau ausgeführt werden, weil ein Überschuß von Oxalsäure das Kristallisieren der Glykolsäure verhindern kann. Man scheidet die Glykolsäure ab, indem man die be-

---

[1]) Ber. 16 (1883) 2955.

rechnete Menge Oxalsäure in die kochende Lösung des Calciumglykolates in kleinen Mengen unter Umrühren einträgt. Die wässerige Lösung wird dann durch Filtrieren vom Calciumoxalat getrennt und auf dem Wasserbade eingedampft. Man engt so weit ein, bis ein Tropfen der Lösung auf einer kalten Glasplatte anfängt zu kristallisieren, oder wenn dies nicht sofort geschieht, doch nach weiterem ganz geringen Erwärmen der Glasplatte die Kristallisation eintritt. Ist die Glykolsäurelösung soweit eingedampft, so läßt man sie erkalten und impft mit einigen Kriställchen. Die Masse kristallisiert dann ziemlich rasch in dünnen blätterigen Kristallen, welche abgesaugt werden.

Eigenschaften: Blätterige oder nadelige Kristalle vom Schmp. 78—79°. Leicht löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. Beim Erhitzen auf 240° entsteht Glykolid.

d, l-Glycerinsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot C(OH)H \cdot COOH$

Dioxypropionsäure

Zur Darstellung von Glycerinsäure empfiehlt Zinno[1]) folgendes Verfahren: In einer großen Porzellanschale erhitzt man 200 g Glycerin, 200 ccm Wasser und 100 g Mennige unter beständigem Umrühren und tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure nicht über 100°. Nachdem alle Mennige entfärbt ist oder die Entfärbung nicht mehr forschreitet, filtriert man durch ein Warmfilter, wäscht den Rückstand mit heißem Wasser nach, konzentriert das Filtrat im Dampfbade und behandelt den Rückstand unter Umrühren mit Schwefelsäure (spez. Gew. 1,53), bis das Blei gefällt und ein geringer Überschuß der Schwefelsäure vorhanden ist. Dann filtriert man vom Bleisulfat ab, fällt die noch vorhandene Schwefelsäure genau mit Barytwasser, filtriert wiederum und läßt das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten.

Eigenschaften: Dicker Sirup, der sich mit Wasser und Alkohol mischt. Unlöslich in Äther. Zerfällt bei der Destillation.

Glycidsäure,

$$\begin{array}{l} HC \cdot COOH \\ \mid \;\; \rangle O \\ H_2C \end{array}$$

Die Darstellung von glycidsaurem Kalium erfolgt nach einem von Melikow[2]) stammenden, von Frendenberg[3]) etwas abgeänderten

[1]) Pharm. C.-H. 38 (1897) 780.

[2]) J. russ. phys. chem. Ges. 18 (1880) 212.

[3]) Ber. 47 (1914) 2034.

Verfahren in folgender Weise: In die Lösung von 90 g Kaliumhydroxyd in 450 ccm absolutem Alkohol bringt man in Portionen 100 g des aus Acrylsäure durch Anlagerung von unterchloriger Säure entstehenden Gemisches der beiden Chlor-oxy-propionsäuren (s. dort) und hält dabei durch Kühlung die Temperatur unter 50°. Man läßt das Gemisch eine Stunde bei Zimmertemperatur, dann zwei Stunden in Kältemischung stehen, saugt möglichst scharf ab, übergießt den zerkleinerten Rückstand mit 300 ccm siedendem Alkohol, kocht darin 5 Minuten auf und saugt durch eine heiße Nutsche ab. Der Rückstand wird nochmals mit 100 bis 200 ccm Alkohol in gleicher Weise behandelt. Die Filtrate bleiben über Nacht stehen und liefern 50—55 g glycidsaures Kalium.

Zur Darstellung der freien Säure wird die konz. Lösung des Kaliumsalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt und die Glycidsäure mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers hinterbleibt die Säure.

Eigenschaften: Stark saure Flüssigkeit, deren Dampf stechend riecht und die Schleimhäute angreift. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Äther und Alkohol. Verbindet sich mit Wasser schon bei längerem Stehen der Lösung unter Bildung von Glycerinsäure.

d, l-Milchsäure,

$$\begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{HO} \end{array}\!\!>\mathrm{C}\cdot\mathrm{COOH}$$
$$|$$
$$CH_3$$

α-Oxypropionsäure

Zur Darstellung von rac. Milchsäure verfährt man nach Kiliani folgendermaßen:

500 g Rohrzucker werden mit 250 g Wasser und 10 ccm einer Mischung von 3 Teilen Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser in einer Stöpselflasche von ca. 2 Liter Inhalt 3 Stunden auf 50° erhitzt. Zu der so erhaltenen, farblosen oder höchstens schwach gelblichen Invertzuckerlösung werden nach dem Erkalten 400 ccm Natronlauge (1 : 1) in Portionen von je 50 ccm gegeben. Die Lauge setzt sich namentlich anfangs in Form einer schleimigen Masse am Boden an, und eine neue Portion soll erst zugegeben werden, wenn durch Umschütteln die Mischung völlig homogen geworden ist. Während des Zusatzes der Lauge kühlt man die Flasche zweckmäßig mit kaltem Wasser ab. Die Mischung färbt sich bald und bei zu raschem Zusatze der Lauge kann die Wärmeentwicklung so groß werden, daß die Flüssigkeit fast ins Kochen kommt. Die Ausbeute scheint dadurch zwar nicht beeinträchtigt zu werden;

[1]) Ber. 15 (1882) 699.

doch bilden sich dabei intensiver gefärbte Produkte und das erhältliche Zinksalz (s. unten) ist weniger rein. Schließlich erwärmt man die Mischung auf 60—70°, bis eine Probe, im kochenden Wasserbade mit Fehlingscher Lösung erwärmt, diese ohne Abscheidung von Kupferoxydul nur noch grün färbt. In die erkaltete Mischung läßt man die berechnete Menge einer verdünnten Schwefelsäure (aus 3 Teilen Schwefelsäure und 4 Teilen Wasser) fließen, die man durch Titration auf die verwendete Natronlauge eingestellt hat. Sobald die saure Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, wirft man einen Kristall von Glaubersalz in dieselbe und taucht die Flasche in kaltes Wasser, bis sich an der Wand eine dünne Kristallkruste gebildet hat, welche durch rasches Umschütteln loszulösen ist. Abkühlen und Umschütteln werden fortgesetzt, bis eine weitere Krustenbildung nicht mehr stattfindet. Läßt man hierauf die Mischung noch 12—24 Stunden ruhig stehen, so wird der Inhalt zu einem Kristallkuchen, der von roter Flüssigkeit durchtränkt ist. Dann fügt man unter Umschütteln 93proz. Alkohol hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr gebildet wird. Das abgeschiedene Glaubersalz wird abgesangt und kann mit relativ sehr wenig Alkohol ausgewaschen werden. Die Hälfte der alkoholischen Lösung wird mit Zinkkarbonat im Wasserbade neutralisiert, kochend heiß filtriert und mit der anderen Hälfte vereinigt. Die Kristallisation beginnt in der Regel sofort nach dem Erkalten und ist nach ca. 36 Stunden beendigt.

Das so erhaltene milchsaure Zink kann man durch Absaugen und scharfes Abpressen leicht soweit von der Mutterlauge befreien, daß es nach einmaligem Umkristallisieren rein ist. Das Gewicht der 1. Kristallisation beträgt 30—40% des angewendeten Zuckers. Durch Konzentrieren liefert die Mutterlauge noch eine weitere Portion Zinksalz, welches ebenfalls nach einmaligem Umkristallisieren rein ist. Sollte eine Probe der Mutterlauge dieser zweiten Kristallisation beim Schütteln mit Äther an den letzteren freie Milchsäure abgeben, so kocht man die Hälfte derselben noch einmal mit überschüssigem Zinkkarbonat, und erhält nach der Vereinigung mit der anderen Hälfte noch eine Kristallabscheidung.

Zur Darstellung der freien Säure wird das Zinksalz mittels verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Milchsäure mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Eindampfen hinterbleibt die Säure als Sirup, der an einem kühlen Ort unter Abschluß von Feuchtigkeit langsam Kristalle ausscheidet.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 18°. Sdp. 119° (bei 12 mm Druck). Äußerst hygroskopisch und zerfließlich. Mischt sich mit Alkohol und Wasser; auch in Äther leicht löslich.

α-Chlor-β-oxypropionsäure, $HOCH_2 \cdot CClH \cdot COOH$, und

α-Chlorhydracrylsäure

β-Chlor-α-oxypropionsäure, $ClCH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH$

β-Chlormilchsäure

Die Addition von unterchloriger Säure an Acrylsäure führt zu einem Gemisch der beiden in der Überschrift genannten isomeren Verbindungen. Man verwendet nach Melikoff[1]) die Reagenten in stark verdünnten Lösungen, da sonst unter Kohlensäureentwicklung lebhafte Oxydation stattfindet. Die Mischung (unter Anwendung eines kleinen Überschusses an unterchloriger Säure hergestellt) läßt man 24 Stunden an einem kühlen, dunklen Ort stehen; dann dampft man auf dem Wasserbad ein und extrahiert den Rückstand mit Äther. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Gemisch der isomeren Säuren.

Die Trennung der Isomeren kann in folgender Weise erfolgen: Das sirupöse Gemisch wird mit Wasser verdünnt und mit Zinkkarbonat gesättigt. Die vom überschüssigen Zinkkarbonat abfiltrierte Lösung stellt man einige Tage über Schwefelsäure in ein Vakuum. Es scheiden sich allmählich in der viskos gewordenen Flüssigkeit ziemlich große rhombische Tafeln und Prismen ab und die verbleibende Flüssigkeit geht in eine gummiartige, durchsichtige Masse über. Die Trennung dieser Substanz von den Kristallen ist auf Grund ihrer starken Löslichkeit in Alkohol, der die Kristalle nicht löst, möglich.

Nach der Zersetzung des kristallinen Zinksalzes mit Schwefelsäure wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und vom Äther befreit. Es hinterbleibt β-Chlor-α-oxypropionsäure in kristallisiertem Zustand.

Das gummiartige Zinksalz der isomeren Verbindung liefert bei gleicher Behandlung mit Schwefelsäure und Äther die α-Chlor-β-oxypropionsäure als dicke, sirupöse Flüssigkeit.

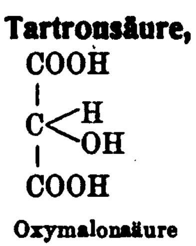
Eigenschaften: α-Chlor-β-oxypropionsäure ist nur als sirupöse Flüssigkeit bekannt. Beim Erhitzen mit höchst konz. Salzsäure liefert sie bei 100° α,β-Dichlorpropionsäure.

β-Chlor-α-oxypropionsäure bildet rhombische bipyramidale Kristalle vom Schmp. 78°. Sie ist äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

---

[1]) Ber. 12 (1879) 2227; 13 (1880) 2153.

Tartronsäure,



Oxymalonsäure

I. Aus Nitroweinsäure

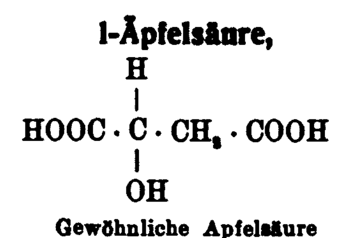
Man erhitzt nach Demolle [1]) in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spez. Gew. = 0,925) und fügt nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser und dann aus Äther umkristallisiert wurde. Nach Ablauf der Gasentwicklung preßt man die Kristalle ab, löst sie in Wasser, verdampft bei 100°, behandelt mit Äther und kristallisiert aus Wasser um.

II. Aus Trichlormilchsäureester

Man trägt nach Pinner in eine auf 60° erwärmte 10proz. Natronlauge (etwas weniger als 5 Mol. Natronlauge enthaltend) allmählich 1 Mol. Trichlormilchsäureester ein, läßt kurze Zeit stehen, säuert dann mit Essigsäure an und fällt die noch warme Lösung mit Bariumchlorid. Nach dem Erkalten filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und zerlegt ihn mit der theoretischen Menge Schwefelsäure. Die Lösung wird vorsichtig bei 40° verdunstet und der Rückstand mit Äther ausgezogen.

Eigenschaften: Prismatische Kristalle. Die Säure kristallisiert mit einem $^1/_2$ Mol. Wasser und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Äther. Nach A. Prüsse liegt ihr Schmp. bei 156 bis 158°.

l-Äpfelsäure,



Gewöhnliche Apfelsäure

Äpfelsäure läßt sich nach folgender Vorschrift von Liebig [2]) erhalten:

Der ausgepreßte, aufgekochte und filtrierte Saft ganz unreifer, noch grüner [3]) Vogelbeeren wird mit möglichst fein verteilter Kalk-

[1]) Ann. 416 (1918) 283.

[2]) Ann. 38 (1841) 259.

[3]) Reife Vogelbeeren enthalten keine Äpfelsäure.

milch versetzt, jedoch nur mit so viel, daß die Flüssigkeit noch schwach saure Reaktion zeigt. Man erhält mehrere Stunden lang im Sieden, wobei sich mit den Wasserdämpfen die Augen stark reizende aromatische Dämpfe entwickeln. Während des Siedens scheidet sich fast weißer neutraler äpfelsaurer Kalk als ein sandiges Pulver aus; dasselbe wird abgeschöpft. Bildet sich bei fortgesetztem Sieden kein weiterer Niederschlag, so läßt man erkalten, wobei sich noch eine kleine Menge der Verbindung absetzt.

Der so erhaltene äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser vollkommen ausgewaschen und dann in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure (1 Teil Säure + 10 Teile Wasser) eingetragen, solange diese davon noch etwas zu lösen vermag, worauf man das Ganze filtriert und erkalten läßt. Es kristallisiert dann saurer äpfelsaurer Kalk aus. Man reinigt ihn durch Umkristallisieren aus heißem Wasser. Aus diesem Salz wird durch Fällen mit Bleiacetat das Bleisalz dargestellt. Nach vollkommenem Auswaschen mit kaltem Wasser wird es in Wasser verteilt und zuerst in der Kälte, zuletzt in der Wärme mittels Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Äpfelsäurelösung wird dann vom Bleisulfid abfiltriert und anfangs über freiem Feuer, nachher auf dem Wasserbade bis zur Konsistenz eines Sirups eingedampft, der nach längerem Stehen eine feste, kristallinische Masse von reiner Äpfelsäure darstellt.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 100°. Zerfließlich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. In verdünnter wässeriger Lösung linksdrehend, in konz. dagegen rechtsdrehend. Es besitzen

Lösungen von	die Drehwerte	
64,00 %	$[\alpha]_D^{10} = +4{,}10°$	$[\alpha]_D^{20} = +2{,}72°$
40,44 %	$+1{,}81°$	$+0{,}54°$
28,67 %	$+0{,}88°$	$-0{,}85°$
21,65 %	$-0{,}44°$	$-{,}090°$

Beim Erhitzen auf 100° tritt Schmelzen und Bildung von Anhydro-l-Äpfelsänre ein.

β-Oxyglutarsäure,

$$\begin{array}{l} H_2C—COOH \\ \quad | \\ HCOH \\ \quad | \\ H_2C—COOH \end{array}$$

Nach Pechmann und Jenisch[1]) werden 100 g rohe, ca. 75proz. Acetondikarbonsäure (über die Gehaltsbestimmung siehe dort) mit

[1]) Ber. 24 (1891) 3250.

einer Lösung von 180 g Soda in 1200 ccm Wasser neutralisiert und in die Lösung unter Umrühren, Einleiten von Kohlensäure und Kühlung mit Eiswasser allmählich 400 g 10proz. Natriumamalgam in kleinen Stücken eingetragen. Nach 2 Tagen ist die Reduktion beendet; eine Probe der Lösung gibt nach dem Ansäuern und Extrahieren mit Äther keine Eisenchloridreaktion mehr. Man übersättigt nun mit etwa 175 ccm konz. Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein und erschöpft den Rückstand mit Alkohol. Nach dem Abdestillieren des Alkohols erhält man 80 g eines braunen Sirups, der manchmal (nicht immer) erstarrt. Man löst ihn in 1 Liter Wasser und kocht in einer Schale unter Ersatz des verdampfenden Wassers zwei Stunden lang bei starker Flamme mit einer Lösung von 120 g Kupferacetat in 600 ccm heißem Wasser. Dabei scheidet sich allmählich β-oxyglutarsaures Kupfer als blauer kristallinischer Niederschlag ab. Das Salz wird abgesaugt und die Mutterlauge noch einige Stunden gekocht, wobei sich noch weiteres Kupfersalz abzuscheiden pflegt.

Das Salz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelkupfer auf dem Wasserbade eingedampft: es hinterbleibt ein farbloser Sirup, der allmählich erstarrt.

Die Ausbeute beträgt 50 g.

Eigenschaften: Kristallisiert aus der wässerigen Lösung langsam in Form sternförmig gruppierter Nadeln, die bei 95° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln. Spaltet bei der Destillation im Vakuum Wasser ab und liefert Glutaconsäure.

Weinsäuren,

```
      COOH              COOH
       |                 |
   H—C—OH            HO—C—H
       |                 |
  HO—C—H              H—C—OH
       |                 |
      COOH              COOH
```

Rechtsweinsäure Linksweinsäure

I. Rechtsweinsäure

Gewöhnliche Weinsäure; Acidum tartaricum; d-Weinsäure

Die gewöhnliche Weinsäure ist ein technisches Produkt, das aus Weinhefe gewonnen wird.

Eigenschaften: Die Rechtsweinsäure kristallisiert in monoklinen Säulen, die bei 168—170° schmelzen. Spez. Gew. 1,7598 (bei 20°).

100 Teile Wasser lösen bei:

0°	115,04 Teile	35°	165,72 Teile	70°	243,66 Teile
5°	120,0 „	40°	176,0 „	75°	258,05 „
10°	125,72 „	45°	185,06 „	80°	273,33 „
15°	132,20 „	50°	195,0 „	85°	289,50 „
20°	139,44 „	55°	205,83 „	90°	306,55 „
25°	147,44 „	60°	217,55 „	95°	324,51 „
30°	156,20 „	65°	230,15 „	100°	343,35 „

Spezifische Gewichte verschieden konz. Weinsäurelösungen (bei 15°):

% Gehalt:	3,31	5,015	8,78	12,08	13,5	15,18
Spez. Gew.:	1,01525	1,02322	1.04121	1,05724	1,06482	1,07274

1 Teil Weinsäure löst sich in 2,06 Teilen 80proz. Alkohols. 100 Teile einer gesättigten Ätherlösung enthalten bei 15° 0,393 Teile; eine Lösung in 90proz. Alkohol 29,146 Teile, in absolutem Alkohol 20,385 Teile.

Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der wässerigen Weinsäurelösungen

% Weinsäure	10°	15°	20°	25°	30°
50	5,28	5,57	7,38	8,03	8,64
40	7,58	8,25	8,21	9,51	10,07
30	9,22	9,85	10,45	10,92	11,50
20	10,87	11,44	11,93	12,47	12,93

Prüfung[1])

Aschengehalt. 0,5 g Weinsäure werden im Platintiegel verglüht. Es darf nicht mehr als 0,0005 g Asche (weiß oder grau) zurückbleiben.

Schwermetalle. Eine 10proz. Lösung wird mit Ammoniak nahezu neutralisiert. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff darf keine Braunfärbung oder Grünfärbung und kein Niederschlag entstehen.

Calcium. 10 ccm einer 10proz. Lösung werden mit einigen Tropfen Ammoniumoxalatlösung versetzt. Es darf kein Niederschlag und keine weiße Trübung entstehen.

Schwefelsäure. 10 ccm einer 10proz. Lösung werden mit einigen Tropfen Bariumnitratlösung versetzt. Ein etwa entstehender Niederschlag muß auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure verschwinden.

Traubensäure, Oxalsäure. 10 g einer 10proz. Weinsäurelösung werden mit 2,1 g 10proz. Ammoniaklösung versetzt und mit dem gleichen Volumen Gipswasser gemischt. Ein weißer Niederschlag zeigt

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch.

Traubensäure oder Oxalsäure an. (Die Flüssigkeit muß bei der Prüfung noch schwach sauer reagieren.) Oxalsäure kann nur zufällig als Verunreinigung vorhanden sein.

II. Linksweinsäure

l-Weinsäure

Linksweinsäure wird nach Marckwald[1]) am bequemsten in folgender Weise erhalten: Man trägt in eine siedende wässerige Lösung von Traubensäure die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins portionsweise ein und fügt so viel Wasser hinzu, als zur Bildung einer klaren Lösung nötig ist. Beim Erkalten kristallisiert reines l-weinsaures Cinchonin aus, das nach eintägigem Stehen abfiltriert wird. Die Ausbeute beträgt etwa $^2/_3$ der Theorie.

Zur Darstellung der freien Säure führt man das Cinchoninsalz in das Bleisalz über und zersetzt dasselbe mit Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften: Kristallisiert ganz wie Rechtsweinsäure, doch erscheinen die Kristalle der beiden Säuren wie Spiegelbilder zu einander. Die Linksweinsäure besitzt auch sonst alle Eigenschaften der Rechtssäure (Löslichkeit usw.); ihre Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichtes genau soviel nach links, als die gleichstarke Lösung der Rechtsweinsäure nach rechts dreht.

III. Traubensäure, $HOOC \cdot (CH[OH])_2 \cdot COOH + 1 H_2O$

Racemische Weinsäure

Zur Darstellung von Traubensäure aus gewöhnlicher Weinsäure erhitzt man nach Holleman[2]) 100 g Weinsäure 3 Stunden lang mit 350 g Natriumhydroxyd und 700 g Wasser am Rückflußkühler zum Sieden. Man neutralisiert dann mit Salzsäure, dampft zur Trockene und setzt aus dem Rückstand mittels Salzsäure die Säuren in Freiheit. Die vorhandene racemische Säure und Mesoweinsäure wird mittels absolutem Alkohol ausgezogen, dann die Lösung eingedampft, das hinterbleibende Gemisch mit heißem Wasser gelöst und die wässerige Lösung eingedampft, bis zur eben beginnenden Kristallisation. Beim Stehen über Nacht kristallisiert nur die racemische Säure aus.

Ausbeute: 50 g.

Eigenschaften: Trikline Kristalle vom Schmp. 203—204°, welche im Gegensatz zur Weinsäure 1 Mol. Kristallwasser enthalten. In Wasser weniger löslich als Weinsäure. Optisch inaktiv.

---

[1]) Ber. 29 (1896) 42.

[2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 17 (1898) 83.

Dioxyweinsäure, HOOC . $C(OH)_2$ · $C(OH)_2$ · COOH

Dioxyweinsäure wird nach einer Vorschrift von H. Filippo [1]) unter Anlehnung an eine von Thiele und Dralle[2]) stammende Darstellungsweise folgendermaßen gewonnen:

Man mischt in einem Kolben 150 ccm rote rauchende Salpetersäure (D. = 1,52) mit 150 ccm konz. Salpetersäure (D. = 1,42) und fügt dazu in einer Portion 150 g gut gepulverte Weinsäure, sowie — unter lebhaftem Rühren — 320 ccm konz. Schwefelsäure. Die Flüssigkeit wird heiß und löst die Weinsäure ziemlich rasch auf; beim Erkalten erstarrt die Lösung. Nach einigen Stunden fügt man zermahlenes Eis in solcher Menge zu, daß alles in Lösung geht, wobei man dafür Sorge trägt, daß die Temperatur einige Grade unter dem Nullpunkt bleibt. Dann trägt man Kristallsoda ein, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Malachitgrünpapier nur noch langsam entfärbt. Man saugt dann das ausgeschiedene Salzgemenge ab und läßt das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es nimmt bald blaue Farbe an und entwickelt in reicher Menge nitrose Gase. Nach etwa 24 Stunden fügt man von neuem Soda hinzu, und zwar diesmal soviel, daß rotes Kongopapier nicht mehr gebläut wird. Das ausgeschiedene Sulfat und Nitrat wird durch gerade ausreichenden Zusatz von Wasser in Lösung gebracht. Die Flüssigkeit erscheint dann durch suspendiertes Natriumsalz der Dioxyweinsäure milchig. Nach einigen Stunden hat sich dieser Niederschlag abgesetzt. Er wird dann abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 225 g.

Die Isolierung der freien Säure kann nach Miller[3]) dadurch geschehen, daß man das fein gepulverte Natriumsalz unter sehr sorgfältig getrocknetem Äther mit wenig trockenem Chlorwasserstoff vorsichtig zersetzt. Notwendig ist Vermeidung eines Überschusses von Salzsäure und gänzlicher Ausschluß von Feuchtigkeit. Der Äther hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure einen Sirup, welcher allmählich zu weißen Kristallen erstarrt. Es empfiehlt sich, in einer Portion immer nur kleine Mengen darzustellen, weil man sonst leicht Sirupe erhält, welche nicht oder nur schwer kristallisieren.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, welche unter Zersetzung bei 114—115° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. In trockenem Zustand unverändert haltbar.

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 29 (1910) 114.

[2]) Ann. 302 (1898) 291 Anm.

[3]) Ber. 22 (1889) 2016.

Diketobernsteinsäurediäthylester,

$$\begin{array}{l} CO \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CO \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Nach Anschütz und Parlato[1]) übergießt man je 30 g dioxyweinsaures Natrium mit 120 g absolutem Alkohol und sättigt den Alkohol unter Eiskühlung mit trockenem Chlorwasserstoff. Nach 3—4tägigem Stehen wird die karmoisinrote Flüssigkeit mittels eines Hebers von dem abgeschiedenen Kochsalz vorsichtig getrennt und unter stark vermindertem Druck sorgfältig von Salzsäure, Alkohol und Wasser befreit. Mit dem Rückstand kann man die Behandlung mit absolutem Alkohol und Salzsäure von neuem vornehmen. Hat man das Wasser auf diese Weise vollständig entfernt, so löst sich der Rückstand in trockenem Äther auf, wobei manchmal eine Trübung eintritt. Das ätherische Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich bei gutem Vakuum größtenteils unzersetzt destillieren läßt.

Es empfiehlt sich, zwischen die Wasserstrahlpumpe und das Manometer ein Trockenrohr mit Phosphorpentoxyd einzuschalten.

Eigenschaften: Dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe. Spez. Gew. 1,1873 (bei 20°). Siedet unter 12 mm Druck bei 115—117°. In völlig reinem Zustand siedet der Ester auch unter gewöhnlichem Druck nahezu unzersetzt bei 233—234°.

Beim Zusatz von 2 Mol. Wasser verschwindet die orangegelbe Färbung und es entsteht unter bedeutender Erwärmung der Ester der Dioxyweinsäure, $C_2H_5OOC \cdot C(OH_2) \cdot C(OH)_2 \cdot COOC_2H_5$, eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich sehr leicht in Wasser auflöst.

Schleimsäure,

$$\begin{array}{c} \quad\quad OH \;\; H \;\; H \;\; OH \\ \quad\quad | \quad\; | \quad\; | \quad\; | \\ HOOC \cdot C—C—C—C \cdot COOH \\ \quad\quad | \quad\; | \quad\; | \quad\; | \\ \quad\quad H \;\; OH \;\; OH \;\; H \end{array}$$

Die beste Methode zur Darstellung von Schleimsäure ist nach Kent und Tollens[2]) die folgende:

100 g grob gepulverter Milchzucker werden mit 1200 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 in einer Porzellanschale im Wasserbade auf

[1]) Ber. 25 (1892) 1976.

[2]) Ann. 227 (1885) 224.

ein Volumen von 150—200 ccm eingedampft, wobei die Masse dicklich wird. Nach dem Erkalten fügt man 200 ccm Wasser hinzu, filtriert nach einigen Tagen die Schleimsäure ab und wäscht sie mit 500 ccm Wasser aus. Man erhält so gegen 40 g fast reine Schleimsäure.

Eigenschaften: Farbloses Kristallpulver, das unscharf bei 224° schmilzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol.

Tricarballylsäure,

$$HOOC \cdot CH\begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot COOH \\ \diagdown CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

Zur Darstellung von Tricarballylsäure wird nach Emery[1]) Aconitsäure in Portionen von 30 g in 100 ccm Wasser gelöst und allmählich bis zur alkalischen Reaktion mit 2proz. Natriumamalgam versetzt. Hierauf fügt man noch in einer Portion 150 g Natriumamalgam hinzu und erwärmt drei Tage lang auf dem Wasserbade; während dieser Zeit werden noch 150 g Amalgam in kleinen Mengen eingetragen. Sobald die Masse beginnt dickflüssig zu werden, fügt man etwas Wasser hinzu. Nachdem die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird die dicke alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, mit konz. Salzsäure versetzt und auf dem Sandbade zur Trockene eingedampft. Der weiße Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Beim Abdestillieren erhält man die Tricarballylsäure in Form weißer Kriställchen vom Schmp. 155—157°; sie kann durch Umkristallisieren noch gereinigt werden.

Eigenschaften: Rhombische Kristalle vom Schmp. 166 bis 167°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther. 100 Teile Wasser lösen bei 14° 40,52 Teile Säure. Sublimiert zum Teil unzersetzt.

Citronensäure,

$$\begin{array}{l} H_2C—COOH \\ \quad | \\ \quad C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown COOH \end{matrix} \\ \quad | \\ H_2C—COOH \end{array}$$

Citronensäure ist ein Handelsartikel, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Aus kalter Lösung kristallisiert Citronensäure mit 1 Mol. Kristallwasser in Form rhombischer Prismen. Aus der gesättigten siedenden Lösung wird die Verbindung ohne Kristallwasser

---

[1]) Ber. 22 (1889) 2920.

erhalten. Löslich in $^3/_4$ Teilen kaltem Wasser. 100 Teile Alkohol (80-proz.) lösen bei 15° 87 Teile Säure, 100 Teile absoluter Alkohol lösen 75,90 Teile, 100 Teile Äther lösen 2,26 Teile wasserfreier Citronensäure.

Spezifische Gewichte verschieden konzentrierter Lösungen (bei 15°):

Prozentgehalt:	Spez. Gew.:
10	1,0392
20	1,0805
30	1,1244
40	1,1709
50	1,2204
60	1,2738
66,1	1,3076

Bei 175° geht die Säure unter Wasserverlust in Aconitsäure über. Bei der trockenen Destillation zerfällt sie in Kohlendioxyd, Aceton, Citrakonsäure und Itakonsäure.

Prüfung

Oxalsäure und Weinsäure[1]). Wird 1 g Citronensäure in 2 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 10 Tropfen Kaliumacetatlösung (1 : 2) und 5 ccm Alkohol versetzt, so darf eine Trübung nicht eintreten. Auch dürfen sich nach 2 Stunden kristallinische Abscheidungen nicht zeigen.

Weinsäure und Zucker. Eine Mischung von 1 g Citronensäure und 10 ccm Schwefelsäure, welche in einem mit Schwefelsäure gespülten Porzellanmörser bereitet worden ist, darf sich höchstens schwach gelb, aber nicht braun färben, wenn sie in einem Reagenzglase 1 Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt wird.

Schwefelsäure. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 10) sollen durch Bariumchloridlösung nicht verändert werden.

Kalk. 20 ccm der wässerigen Lösung (1 : 10) sollen durch Ammoniumoxalatlösung nicht verändert werden.

Blei. Versetzt man die Lösung von 5 g Citronensäure in 10 ccm Wasser mit 12 ccm Ammoniaklösung (0,96), so darf nach Zusatz von frischem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser Dunkelfärbung nicht eintreten.

Nicht flüchtige Verunreinigungen. 1 g Citronensäure darf nach dem Glühen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Quantitative Bestimmung. Wird 1 g Citronensäure in 30 ccm Wasser gelöst und unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit Normal-Kalilauge titriert, so sollen bis zum Eintritt der

[1]) Über Prüfung der Citronensäure auf Weinsäure siehe Mercks Reagenzien-Verzeichnis, S. 170.

Rotfärbung nicht weniger als 14,2 ccm Normal-Kalilauge erforderlich sein.

1 ccm Normal-Kalilange = 0,07002 g Citronensänre.

Desoxalsäuretriäthylester,

$$\begin{array}{l} HO-C{<}^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ \quad\ \ | \\ HO-C{<}^{H}_{COOC_2H_5} \end{array}$$

Desoxalsäureester wird durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalester erhalten, und zwar verwendet man nach Steyrer und Seng[1]) am zweckmäßigsten soviel $1^1/_2$proz. Natriumamalgam, daß auf 3 Mol. Oxalester 5 Atome Natrium treffen. Um den Oxalester mit dem Natriumamalgam in innige Berührung zu bringen, ist es nötig, das Gemenge kräftig durchzuschütteln, bis eine scheinbar homogene graue Masse entsteht. Nach 3—4 Minuten ist dies erreicht, und nun läßt man die Schüttelflasche unter fließendem Wasser von 10° zur Vermeidung von Erwärmung $^1/_4$ Stunde stehen. Nach dieser Zeit ist die Masse zähflüssig und wird in kurzer Zeit bei fortgesetztem Schütteln salbenartig und so zähe, daß durch weiteres Schütteln keine innigere Mengung erzielt werden kann. Man läßt nun noch unter Kühlung auf 10—15° weiterhin 1—$1^1/_4$ Stunden stehen. Die Masse wird jetzt fest und sehr zähe. Sie wird alsdann mit dem 3- bis 4fachen Volumen feuchten Äthers überschichtet und in demselben durch Umrühren mit einem Glasstab verteilt. Während man die Masse absitzen läßt, darf der Stöpsel der Schüttelflasche nicht geschlossen werden; der trübe, ätherische Auszug wird in einem Scheidetrichter abgetrennt, der Rückstand noch zweimal mit Äther extrahiert.

Nachdem die letzte Ätherschicht abgegossen, versetzt man den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (49 g H_2SO_4 in 1 Liter). Es scheidet sich eine zähe, schmierige, graue Masse aus, während eine schmale Ätherschicht sich klar absetzt; dieselbe wird mit den früheren ätherischen Auszügen vereinigt und die Gesamtmenge mit verdünnter Schwefelsäure in kleinen Portionen so lange versetzt, als sich schmierige Massen abscheiden und die Schwefelsäure sich noch gelb färbt.

Die ätherische Lösung wird dann von suspendierten Wasser- und Quecksilberteilchen durch Filtration befreit und durch 24stündiges Stehen über Chlorcalcium getrocknet. Dann destilliert man die Hauptmenge des Äthers und läßt den Rest verdunsten. Es hinterbleibt ein

[1]) Monatsh. 19 (1898) 614.

hellgelb gefärbter Sirup, der im Laufe mehrerer Tage vollständig erstarrt unter Bildung von Kristallen des Desoxalesters.

Ausbeute: Aus 80 g Oxalester bis zu 6 g Desoxalester.

Zur Reinigung kristallisiert man aus einem Gemenge gleicher Teile Alkohol und Äther um.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 78° (korr.). Löslich in Wasser zu einer vollkommen neutralen Flüssigkeit, die aber nach längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erhitzen, infolge Zersetzung sauer reagiert. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

Brenztraubensäure, $H_3C \cdot CO \cdot COOH$

Für die Darstellung von Brenztraubensäure gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Man mischt 150 g Weinsäure mit 300 g grob gepulvertem käuflichen Kaliumbisulfat[2]), füllt die Mischung in eine geräumige Retorte von etwa 2 Liter Inhalt und erhitzt im Ölbade bis auf 220°. Die Masse schmilzt, bläht sich auf und nimmt bald eine tiefbraune bis schwarze Farbe an. Unter lebhafter Entwicklung stark riechender Gase — weshalb es angezeigt ist, die Destillation unter einem Abzuge vorzunehmen — destilliert eine gelbrot gefärbte, stark saure Flüssigkeit in die Vorlage über. Die Destillation wird unterbrochen, sobald sich im Hals der Retorte keine Öltropfen mehr zeigen. Als Destillationsrückstand hinterbleibt Kaliumsulfat und eine kohlige Masse. Das Destillat unterwirft man der fraktionierten Destillation, wobei man den zwischen 140 und 180° übergehenden Anteil für sich auffängt und noch einmal destilliert. Das nun bei 150—170° Übergehende fraktioniert man wiederum, wodurch man in dem zwischen 165° und 170° siedenden Destillat annähernd reine Brenztraubensäure erhält. Das Produkt enthält allerdings noch Spuren von Wasser und riecht schwach nach schwefliger Säure. Diese Verunreinigung durch Schwefeldioxyd läßt sich dadurch entfernen, daß man durch die Substanz unter Erwärmen auf dem Wasserbade kurze Zeit trockenes Kohlendioxyd leitet.

Ausbeute 45 g.

Eigenschaften: Farblose nach Essigsäure riechende Flüssigkeit vom Sdp. 165—170° (unter geringer Zersetzung). Spez. Gew. 1,288 (bei 18°). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen. Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Das käufliche Kaliumbisulfat besteht größtenteils aus Kaliumpyrosulfat.

Formylessigester, $HOCH = CH \cdot COOC_2H_5$

β-Oxyacrylsäureester

Nach einer Methode von Wislicenus[1]) und von Pechmann[2]) übergießt man in einem Kolben 23 g fein zerschnittenes Natrium mit 300 g absolutem Äther und läßt dazu ein Gemisch von 75 g Ameisensäureäthylester mit 90 g Essigsäureäthylester langsam zutropfen. Es entwickelt sich Wasserstoff und es scheidet sich eine gelbe Masse, ein Gemisch von Natriumverbindungen verschiedener Ester, aus. Nach 48stündigem Stehen in der Kälte saugt man das ausgeschiedene Produkt über Flanell und Papier ab, trocknet es auf Tontellern und laugt es nach dem Zerreiben mit Äther aus.

Um die auf diese Weise rein dargestellte Natriumverbindung des Formylessigesters in den freien Ester überzuführen, löst man in Wasser, überschichtet die klare wässerige Lösung mit Äther und säuert unter fortwährendem Umschütteln mit verdünnter Schwefelsäure an. Man trennt die ätherische Lösung im Scheidetrichter vom Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert den Äther bei niederer Temperatur ab. Es hinterbleibt β-Oxyacrylsäureester.

Eigenschaften: β-Oxyacrylsäureester bildet ein farbloses Öl, welches beim Aufbewahren sowie beim Destillieren im Vakuum in Trimesinsäureester (Schmp. 103°) übergeht. Der frisch dargestellte Ester ist löslich in Alkalien und Alkalikarbonaten; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Beim Schütteln mit Kupferacetatlösung und vorsichtigen Zusatz weniger Tropfen Ammoniak entsteht ein kristallinisches Kupfersalz, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln, aus Benzol in Blättchen von gelbgrüner Farbe kristallisiert, welche bei 168° schmelzen.

Acetessigsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} OC \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Acetessigester

Für die Darstellung von Acetessigester gibt Henle[3]) folgende Ausführungsform einer von Wislicenus und Conrad[4]) ausgearbeiteten Methode an:

---

[1]) Ber. 20 (1887) 2931.

[2]) Ber. 25 (1892) 1049.

[3]) Anleitung f. d. org.-präp. Prakt. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1909.

[4]) Ann. 186 (1877) 161, 214.

Man schüttelt 400 g käuflichen Essigester mit Sodalösung bis zur neutralen Reaktion (Lackmuspapier mit verdünntem Alkohol befeuchten!), dann mit 50proz. wässeriger Chlorcalciumlösung zur Entfernung des Alkohols, trocknet mindestens 1 Tag lang über Chlorcalcium unter zeitweisem Schütteln, filtriert und destilliert (Sdp. 78°).

Zu 250 g so gereinigtem Essigester fügt man in einem Literkolben mit langem, schräg gestelltem Rückflußkühler auf einmal 25 g frisch gepreßtes Natriumband.

Nach einigen Minuten, bei unreinem Ester sofort, beginnt Wasserstoffentwicklung unter freiwilliger Erwärmung. Man erhält auf dem Wasserbade in gelindem Sieden, bis alles Natrium verbraucht ist, was etwa 2—3 Stunden währt. Zur warmen Lösung gießt man durch den Kühler ca. 160 ccm 50proz. Essigsäure bis zur sauren Reaktion, wobei eine Ausscheidung durch Schütteln zerteilt wird. Dann schüttelt man im Scheidetrichter mit 400 ccm gesättigter Kochsalzlösung, evtl. auch mit etwas Wasser, bis eine klare Lösung entstanden ist. Die (obere) Essigester-Schicht wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, durch Destillation über rußender Flamme (bis 95°) vom Essigester befreit und dann aus dem Ölbade mit ganz kleinem Wasserkühler im Vakuum fraktioniert. Als Vorlauf gehen Wasser, Essigsäure und Essigester über. Als Kolbenrückstand bleibt Dehydracetsäure. Ausbeute 70 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 181° bei Atmosphärendruck, 74° bei 15 mm Druck. Spez. Gew. 1,0375 bei 8°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Zerfällt bei längerem Kochen in Dehydracetsäure, Methan, Aceton und Kohlensäure.

Methylacetessigsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} H_3C\cdot CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH(CH_3){-}COOC_2H_5 \end{array}$$

Zur Darstellung von Methylacetessigester löst man nach H. Erdmann[1]) 23 g fein geschnittenes, metallisches Natrium in 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol auf, löst in dem abgekühlten Äthylat 130 g Acetessigester auf und setzt 142 g Jodmethyl zu. Nach 2—3stündigem Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ist die Reaktion beendet und die Mischung reagiert neutral. Man destilliert nun den Alkohol möglichst weit ab, versetzt den Rückstand mit so viel kaltem Wasser, daß alles Jodnatrium gelöst ist, hebt die auf der wässerigen Flüssigkeit schwimmende Ölschicht ab, trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und rektifiziert.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Durch Ausschütteln der wässerigen Flüssigkeit mit Äther gewinnt man noch etwas Ester.

Eigenschaften: Farblose, bei 186,8° (korr.) siedende Flüssigkeit, die bei 6° das spez. Gew. 1,009 besitzt. Eine wässerige Lösung des Esters färbt sich mit Eisenchloridlösung tiefblau.

Äthylacetessigsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} H_3C-CO \\ \quad\;| \\ \quad HC(C_2H_5)-COOC_2H_5 \end{array}$$

Man löst nach H. Erdmann[1]) 23 g metallisches Natrium in 300 ccm käuflichem absolutem Alkohol, kühlt die Lösung ab, fügt 130 g Acetessigester und gleich danach 156 g Jodäthyl hinzu und kocht auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach 2—3stündigem Kochen, wenn ein Tropfen der Lösung auch auf Zusatz von Wasser auf Lackmuspapier nicht mehr alkalisch reagiert, destilliert man den Alkohol auf dem Wasserbade möglichst ab und fügt zu dem Rückstand 300 ccm Wasser. Das Jodnatrium löst sich darin auf, und der Ester scheidet sich als ölige Schicht ab. Man trennt im Scheidetrichter, entzieht der wässerigen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther etwas gelösten Ester, trocknet den Ester und die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat und rektifiziert. Der bei 190—196° übergehende Anteil ist reiner Ester.

Ausbeute 114 g reiner Ester.

Eigenschaften: Farblose, bei 195—196° (korr. 198°) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9834 (bei 16°). Fast unlöslich in Wasser. Liefert mit Eisenchloridlösung eine blaue Färbung.

Lävulinsäure, $H_3C \cdot CO \cdot CH_2 . CH_2 \cdot COOH$

β-Acetylpropionsäure

Man beschickt nach Rischbieth[2]) eine geräumige Schale mit 3 Liter Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 und trägt, während man auf dem Wasserbade erwärmt, unter Umrühren 3 kg gepulverte Kartoffelstärke ein. Sobald die Stärke zu einem dünnen Sirup gelöst ist, gießt man die Lösung in einen geräumigen Kolben, versieht denselben mit einem Steigrohr und erhitzt ihn etwa 20 Stunden lang im stark kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird filtriert, die auf dem Filter hinterbleibenden humusartigen Substanzen werden stark abgepreßt und die Flüssigkeiten zusammen in einen starkwandigen Kolben gegeben. Man

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 20 (1887) 1773.

verbindet den Kolben direkt mit einer Wasserstrahlpumpe und erhitzt im Wasserbade; nach Verlauf einiger Stunden ist Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestilliert und man erhält als Rückstand einen braunen Sirup, der die Lävulinsäure enthält. Man bringt ihn in einen geräumigen Fraktionierkolben und destilliert aus einem Ölbad die Lävulinsäure unter vermindertem Druck ab. Die Säure geht, sehr wenig gefärbt, bei 15 mm Druck fast völlig von 157—160° über und erstarrt leicht in einer Kältemischung. Die Ausbeute an kristallisierbarer Säure beträgt 390 g. Zur völligen Reinigung läßt man die Säure im Eisschrank in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstopfen langsam kristallisieren, gießt die bräunliche Mutterlauge von den großen Kristallen ab und schmilzt die kristallisierte Säure durch gelindes Erwärmen im lose verschlossenen Gefäße. Überläßt man die Säure nun bei Zimmertemperatur der Kristallisation, so bleibt wieder eine kleine Menge flüssig. Läßt man das Gefäß einige Zeit umgekehrt stehen, so tropft der weniger reine, flüssige Anteil ab und die Säure hinterbleibt in schönen, weißen, großen Kristallen. Aus den flüssig gebliebenen Anteilen kann durch erneutes Fraktionieren auch noch reines Produkt erhalten werden.

Eigenschaften: Farblose, blätterige Kristalle, die bei 32,5 bis 33° schmelzen. Die Säure siedet unter Atmosphärendruck bei 245 bis 246°, unter 15 mm Druck bei 148 bis 149°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Acetonoxalsäureäthylester,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COCH_3 \\ | \\ CO \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Acetbrenztraubensäureester

Zur Darstellung von Acetonoxalester läßt man nach Claisen und Stylos[1]) ein Gemisch molekularer Mengen Aceton und Oxalester tropfenweise zu einer mit Eis gekühlten Lösung von Natrium (1 Atom) in 20 Gewichtsteilen vollkommen trockenen Alkohols zufließen. Die Reaktion erfolgt sehr rasch und nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einer schwefelgelben kristallinischen Masse erstarrt, die im wesentlichen aus der Natriumverbindung des Acetonoxalesters besteht. Aus diesem Salz kann durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren leicht der Äther selbst abgeschieden werden. Die Ausbeute ist sehr gut. Durch Destillation wird der Ester gereinigt.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 213- bis 215° unter Atmosphärendruck, bei 134—135° unter 40—41 mm Druck

[1]) Ber. 20 (1887) 2188.

siedet. Spez. Gew. 1,124° (bei 21°). Erstarrt beim Abkühlen mit Eiswasser zu einer bei 18° schmelzenden kristallinischen Masse. Gibt mit Eisenchlorid eine tief dunkelrote Färbung.

Oxalessigsäurediäthylester,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CO \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Zur Darstellung von Oxalessigsänrediäthylester verfährt man nach W. Wislicenus[1]) in folgender Weise:

Man löst 135 ccm Oxalester in einem Kolben in 800 ccm natriumtrockenem Äther, und fügt hierzu 23 g Natrium in Form von feinem Draht. Zu dem Gemisch läßt man 110 ccm reinen Essigester in einigen Portionen zufließen, indem man eine Erwärmung über den Siedepunkt des Äthers hinaus vermeidet. Das Natrium geht unter Wasserstoffentwicklung allmählich in Lösung, und die gewöhnlich ziemlich dunkel gefärbte Flüssigkeit erstarrt nach mehreren Stunden zu einem gelblichen Kristallbrei, welcher nach dem Absaugen mit Äther gewaschen wird. Man erhält so die Natriumverbindung des Oxalessigesters in fast reinem Zustand als dicke weiße Masse.

Zur Darstellung des freien Esters übergießt man 50 g der Natriumverbindung in einem Kolben mit 100 ccm Wasser und mit Äther, und versetzt unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei löst sich die Natriumverbindung unter Abscheidung des öligen Esters, welcher heim Schütteln in den Äther übergeht. Die abgehobene Ätherschicht wird mit so viel Sodalösung gewaschen, daß die Reaktion nur noch schwach sauer ist, und dann durch Filtration durch trockene Filter von suspendiertem Wasser möglichst befreit. Man destilliert den Äther bei niedriger Badtemperatur ab und unterwirft den Rückstand der Vakuumdestillation (bei möglichst niederem Druck); dabei hinterbleibt ein harziger Rückstand, der aber, wenn die Operation gelungen ist, nur unbedeutend ist. Aus dem Destillat läßt sich durch nochmalige Vakuumdestillation analysenreiner Oxalessigester gewinnen.

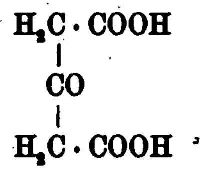
Eigenschaften: Farbloses, etwas dickflüssiges Öl von wenig auffallendem Geruch. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt; Sdp. bei 24 mm Druck: 131—132°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Nach Gault[2]) wird Oxälessigester am besten in Form des Kaliumsalzes aufbewahrt, das durch Behandeln der ätheri-

[1]) Ann. 246 (1888) 315.

[2]) C. r. 158 (1914) 712.

sehen Lösung mit konz. Kalinmkarbonatlösung zur Abscheidung kommt. Zur Zurückgewinnung des Esters wird seine Kaliumverbindung angesäuert.

Acetondicarbonsäure,



Nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) wird 1 kg gepulverte Citronensäure in einem emaillierten Topf von 12 Liter Inhalt in 4 kg rauchende Schwefelsäure von etwa 20% Anhydridgehalt eingetragen, und zwar unter gutem Rühren und unter Kühlung, worauf namentlich anfangs sorgfältig zu achten ist. Mit Chlorcalcium-Kältemischung erreicht man in der Masse leicht —10° und kann das erste Drittel der Citronensäure in 15—20 Minuten zugeben, ohne 0° zu überschreiten. Dann darf das Eintragen so beschleunigt werden, daß die Temperatur auf +10 und gegen Ende auf 20° steigt. Wenn $^4/_5$ der Säure zugesetzt sind, entsteht starker feinblasiger Schaum, und die Temperatur beginnt zu fallen. Nun wird in einer Portion der ganze Rest der Säure zugefügt. Sobald das Schäumen nachläßt, erwärmt man 40 bis 45 Minuten auf 30° und rührt bis zum Ende der Gasentwicklung. Nun wird die Masse wieder stark abgekühlt und mit 2,4 kg fein gemahlenem Eis versetzt, wobei die Temperatur nie 40° übersteigen darf.

Die Ausbeute beträgt 600—660 g. Das Rohprodukt wird leicht von Schwefelsäure befreit, wenn man es bei gewöhnlicher Temperatur mit dem gleichen Gewichte Essigester einige Zeit schüttelt und nach dem Abpressen auf der Nutsche mit Essigester 2—3mal nachwäscht. Die gereinigte Säure schmilzt bei 138°, die Ausbeute vermindert sich dadurch auf 400—460 g (58—66% der Theorie).

Eigenschaften: Weiße Nadeln, die je nach dem Reinheitsgrad nach Pechmann bei etwa 135° unter Zerfall (in Kohlensäure und Aceton) schmelzen. Derselbe Zerfall erfolgt beim Kochen der Lösung. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Essigester und noch weniger in Äther; nahezu unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Die wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid violett. Nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel schmilzt die reine Säure bei 138° und wird von Anilin katalytisch unter quantitativer Bildung von Aceton zersetzt.

Die Säure ist nach Pechmann zweckmäßig in einem offenen Gefäß im Schwefelsäureexsiccator aufzubewahren.

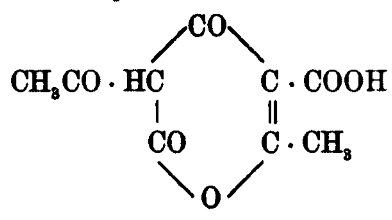
[1]) Ann. **422** (1921) 5.

Acetondicarbonsäureanhydrid, $C_5H_4O_4$

Schwefelsäurefreie Acetondicarbonsäure (65 g) wird nach R. Willstätter und A. Pfannenstiel[1]) mit dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang geschüttelt. Unter schwacher Erwärmung verwandel sich die Säure in glasglänzende Prismen, die auf der Nutsche mit Benzol gewaschen werden (45 g). Das Anhydrid läßt sich aus mäßig warmem Eisessig unverändert umkristallisieren. Aus den Mutterlaugen des Anhydrides kristallisiert auf Zusatz von Benzol in borsäureähnlichen glänzenden Schuppen vom Schmp. 102° ein gemischtes Anhydrid der Dicarbonsäure mit der Essigsäure von der Formel: $CH_3CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$. Es zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Kohlendioxyd, Essigsäure und Aceton, beim Kochen mit Alkohol in Acetessigester, Essigester und Kohlensäure.

Eigenschaften: Das Anhydrid schmilzt bei 138—140° unter Zersetzung und wird dabei orangegelb.

Dehydracetcarbonsäure,



Nach v. Pechmann und F. Neger[2]) wird zweckmäßig rohe, gut gepreßte Acetondicarbonsäure in Portionen von höchstens 40 g mit der $2^1/_2$—3fachen Menge reinem Essigsäureanhydrid übergossen. Gute Kühlung mit Eiswasser ist notwendig, weil sonst die Mischung zuweilen ins Kochen gerät und in diesem Falle die Ausbeute sehr schlecht wird. Nachdem sich die Acetondicarbonsäure größtenteils aufgelöst hat, was nach 5—10 Minuten der Fall ist, wird auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion ist als beendet anzusehen, wenn eine am Glasstab herausgenommene Probe sofort kristallinisch erstarrt. Dann läßt man erkalten, gibt Wasser zu, und saugt nach einiger Zeit den inzwischen entstandenen Kristallbrei ab. Ausbeute je nach dem Prozentgehalt der rohen Acetondicarbonsäure an reiner Säure 50—75% des Ausgangsmaterials. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in Soda auf, filtriert und fällt mit verdünnter Schwefelsäure. Die so erhaltene Säure ist ziemlich rein. Fast

[1]) Ann. **422** (1921) 6.
[2]) Ann. **273** (1893) 194.

rein weiß erhält mau sie, wenn man sie wiederholt in Chloroform löst und durch Ligroin ausfällt.

Voraussetzung für das Gelingen dieser Synthese ist, daß man nicht reine Acetondicarbonsäure, sondern Rohsäure, die etwas Schwefelsäure enthält, verwendet[1]).

Eigenschaften: Die Säure schmilzt bei 154°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem und kristallisiert aus der heißen wässerigen Lösung beim Erkalten in seideglänzenden Blättchen ans. Schwer löslich in Äther, nahezu unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, namentlich in der Hitze, sehr leicht schon in kaltem Benzol und Chloroform, woraus sie durch Ligroin in fast farblosen Blättchen ausgefällt wird. Beim Kochen mit Alkalien liefert sie unter Kohlensäureabspaltung Dehydracetsäure, weiterhin die Spaltungsprodukte der letzteren, Aceton und Kohlensäure.

Acetondicarbonsäurediäthylester,

$$\begin{array}{l} H_2C \cdot COOC_2H_5 \\ \;\;| \\ OC \\ \;\;| \\ H_2C \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

I. Aus Acetondicarbonsäure

Bei der Esterifizierung der Acetondicarbonsäure dürfen nach Willstätter und Pfannenstiel[2]) nicht zu milde Arbeitsbedingungen gewählt werden, weil sonst das Reaktionsprodukt viel Estersäure enthält, durch deren Zersetzung Acetessigester entsteht.

Man sättigt 400 ccm absoluten Alkohol in der Kälte mit Chlorwasserstoff, trägt 200 g rohe, zerkleinerte Acetondicarbonsäure (s. dort) ein, läßt das Gemisch über Nacht stehen und vervollständigt die Esterbildung durch 1—2stündiges Erwärmen auf 60°. Die Flüssigkeit wird dann mit Äther verdünnt und der Alkohol durch Waschen mit konz. wässeriger Chlorcalciumlösung herausgeholt. Dann ist es notwendig, einigemal mit Wasser zu waschen, um den Ester von Calcium (Enolcalcium) zu befreien; sonst zersetzt er sich bei der Destillation vollständig, und man erhält statt des gewünschten Esters nur Acetessigester und Orcintricarbonsäureester. Die Kondensation unterbleibt, wenn die Substanz schwach saure Reaktion zeigt, die sich infolge von Enolisation auch bei

[1]) Willstätter und Pfannenstiel, Ann. 422 (1921) 7.

[2]) Ann. 422 (1921) 6.

dem reinen Ester nach dem Waschen mit Sodalösung bald wieder einstellt.

Die Isolierung des Esters geschieht dann durch Vakuumdestillation.

II. Aus Citronensäure

Nach einem von Pechmann[1]) stammenden, durch G. Schröter[2]) verbesserten Verfahren, das die Isolierung der Acetondicarbonsäure umgeht, wird folgendermaßen gearbeitet: 330 g Citronensäure des Handels werden gepulvert und ohne Entwässerung in ein Gemisch von 170 g rauchender Schwefelsäure (70% SO_3-Gehalt) und 400 g konz. Schwefelsäure unter Wasserkühlung eingetragen. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad so lange erwärmt, bis die Kohlenoxydentwicklung fast ganz aufgehört hat, dann auf — 5° abgekühlt und mit 350 ccm Äthylalkohol allmählich versetzt, wobei die Masse infolge Ausscheidung von Acetondicarbonsäure erstarrt. Man läßt das Gemisch dann bei Zimmertemperatur 12—15 Stunden stehen, gießt auf Eis, verdünnt mit Wasser auf 2—3 Liter, sättigt die Lösung mit Kochsalz und schüttelt den gebildeten Ester mit Äther oder besser mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff 5—7mal aus. Dann trocknet man die Flüssigkeit mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert im Vakuum. Der Vorlauf, bei 80—120° unter 12 mm Druck siedend, besteht hauptsächlich aus Acetessigester; die Hauptfraktion (120—140°) enthält den Acetondicarbonsäureester; der Rückstand erstarrt zum Teil kristallinisch und besteht wohl aus Kondensationsprodukten des Acetondicarbonsäureesters. Die Hauptfraktion wird nochmals fraktioniert und gibt (bei 138° unter 12 mm Druck übergehend) 120 g reinen Ester.

Methylacetondicarbonsäureester,

$$\begin{array}{l} H_3C \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CO \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Man mischt nach Dünschmann und v. Pechmann[3]) in einem Kolben 200 g rohen Acetondicarbonsäureester mit etwas Alkohol und fügt eine Lösung von 50 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Alkohol hinzu. Beim Einstellen in kaltes Wasser erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Kristallkuchen von Kaliumacetondicarbonsäureester, $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH = C(OK) — CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Nach $^1/_4$ Stunde saugt man ab, wäscht mit

[1]) Ann. 261 (1891) 161.

[2]) Ber. 49 (1916) 2719.

[3]) Ann. 261 (1891) 175, 182.

einem Gemisch von Alkohol und Äther und kristallisiert aus verdünntem heißem Alkohol um. Ausbeute ca. 200 g.

Man übergießt nun in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben 200 g der Kaliumverbindung mit 1 Liter absolutem Alkohol und 125 g Jodmethyl, und kocht 1 Stunde lang (bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion). Dann destilliert man den Alkohol aus dem Wasserbade ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet den Ester mit Chlorcalcium und destilliert im Vakuum. Nach einmaliger Destillation ist das Produkt rein.

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 193—195° (unter 120 mm Druck) siedet. Spez. Gew. 1,0875 (bei 18°). Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung.

Acetondiessigsäure,

$$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Hydrochelidonsäure

Man erhitzt nach Volnard[1]) 100 ccm konz. Salzsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade und trägt so viel Acetondiessigsäurelakton ein, als sich darin zu lösen vermag. Sodann wird die Flüssigkeit in eine Schale ausgegossen und auf dem Wasserbade weiter erhitzt, bis die Salzsäure größtenteils verdampft ist. Den Rückstand kristallisiert man aus heißem Wasser um.

Eigenschaften: Glänzende rhombische Tafeln, die bei 142 bis 143° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, wenig löslieh in kaltem Wasser und in Äther, sehr schwer in Chloroform und Aceton, unlöslich in Benzol.

Acetondioxalsäurediäthylester.

$$CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$$
$$|$$
$$CO$$
$$|$$
$$CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$$

Xanthochelidonsäureester

Man löst nach R. Willstätter und R. Pummerer[2]) in 253 g absolutem Alkohol unter Feuchtigkeitsausschluß (wie bei allen folgen-

[1]) Ann. 253 (1889) 211.

[2]) Ber. 37 (1904) 3734; 38 (1905) 1465.

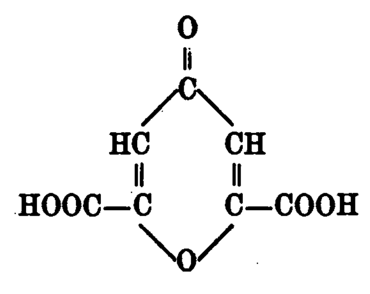
den Operationen) 23 g Natrium und teilt die Lösung in 2 Hälften. Zur ersten Hälfte läßt man unter Kühlung mit Eiswasser und Umschwenken in ziemlich dickem Strahl die Mischung von 29 g Aceton und 73 g Oxalester zufließen und schüttelt das Gemisch, bis die Flüssigkeit zum dicken Kristallbrei erstarrt. Dieser wird — wenn nötig — mit dem Glasstab etwas zerteilt. Darauf gibt man sofort weitere 87 g Oxalester hinzu und erhitzt den Kolben mit aufgesetztem Luftkühler über freier leuchtender Flamme unter Umschütteln. Wenn das Natriumsalz annähernd aufgelöst ist, wird die andere Hälfte Äthylat zugefügt; vorher noch ungelöste Teile gehen nun leicht in der tiefbraunen Flüssigkeit in Lösung. Man schwenkt um und stellt den Kolben, versehen mit Stopfen und absteigendem Luftkühler, in ein Ölbad von 110°, wo aus der allmählich erstarrenden Masse, die zeitweilig umgerührt wird, der Alkohol abdampft. Im Laufe einer halben Stunde ist die Hauptmenge des Alkohols entfernt. Man läßt nun den Kolbeninhalt unter Verschluß mit einem Chlorcalciumrohr erkalten.

Die Überführung des gebildeten Enolats in den freien Ester geschieht in folgender Weise: Die Reaktionsmasse wird in einer großen Reibschale zerkleinert und mit 370 ccm 10proz. Salzsäure, der doppelten Menge, die theoretisch erforderlich, möglichst gründlich verrührt. Dabei ist zu vermeiden, daß vorübergehend alkalische Reaktion auftritt. Nach dem Absaugen und Waschen mit sehr verdünnter Salzsäure ist dem Ester oft noch ein wenig Kochsalz beigemengt; es empfiehlt sich, ihn nochmals in der Reibschale mit salzsäurehaltigem Wasser tüchtig zu verrühren und wieder abzusaugen.

Die Ausbeute beträgt etwa 110 g entsprechend 78% der für den angewandten Oxalester berechneten Menge. Zur Gewinnung in ganz reinem Zustand läßt sich die Verbindung aus (wenig) Alkohol umkristallisieren.

Eigenschaften: Feine, bei 103—104° schmelzende Prismen, welche in ganz reinem Zustand farblos sind, gewöhnlich aber durch kleine Beimengungen schwach gelb oder bräunlich gefärbt sind. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Methylalkohol und Benzol. Die Lösungen in siedendem Wasser und in verdünnter Natronlauge sind intensiv gelb.

γ-Pyron-α, α'-dicarbonsäure,

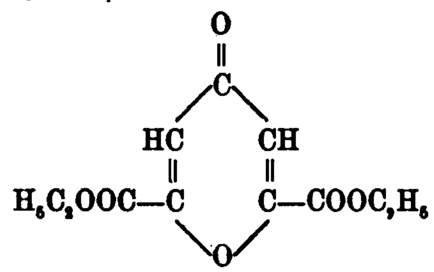


Chelidonsäure

Man dampft nach Claisen[1]) Acetondioxalester (s. dort) wiederholt mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Der Ester löst sich zunächst auf und nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von kristallinischer Chelidonsäure. Durch einmaliges Umkristallisieren des beim Abdampfen hinterbleibenden Rückstandes aus siedendem Wasser (unter Zusatz von etwas Tierkohle) erhält man die Verbindung rein.

Eigenschaften: Feine, farblose Nädelchen, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten, das sie durch Trocknen bei 100° verlieren. Schmp. 262° (unter Zersetzung). 1 Teil der wasserfreien Säure löst sich in 166 Teilen Wasser von 8°, in 26 Teilen siedenden Wassers.

γ-Pyrondicarbonsäurediäthylester,



Chelidonsäureester

Man leitet nach Claisen[2]) in die heiße alkoholische Lösung von Acetondikarbonsäureester (s. dort) Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser, nimmt mit Äther auf, wäscht den ätherischen Auszug mit Sodalösung und läßt ihn verdunsten. Der Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Große trikline Prismen vom Schmp. 63°. Leicht löslich in Alkohol und in Äther.

[1]) Ber. 24 (1891) 117.

[2]) Ber. 24 (1891) 118.

Diketo-pentamethylen-dicarbonsäure-diäthylester,

$$\begin{array}{l} \quad\quad CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH-CO \\ H_2C< \quad\quad | \\ \quad\quad CH-CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Cyklopentandion-1,2-dicarbonsäurediäthylester-3,5

Man erwärmt nach Dieckmann [1]) ein molekulares Gemisch von Glutarsänreester und Oxalester mit 1 Mol. Natrinmäthylat im Ölbade auf 120°, wobei unter Abspaltung von Alkohol Kondensation eintritt. Als Reaktionsprodukt erhält man die Natriumverbindung des Diketopentamethylendicarbonsäureesters in Form eines gelblichen, leicht zerreiblichen Kristallkuchens. Der Ester selbst scheidet sich beim Eintragen der Natrinmverbindnng in verdünnte Schwefelsäure in kristallinischen Flocken ab und wird durch Abfiltrieren und Umkristallisieren aus heißem Alkohol rein erhalten.

Eigenschaften: Schwach gelbliche Nadeln oder Prismen vom Schmp. 118°. Leicht löslich in Äther und in Chloroform, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösnng wird durch Eisenchlorid tief bordeauxrot gefärbt.

Dioxalbernsteinsäuretetraäthylester,

$$\begin{array}{c} C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ C_2H_5OOC \cdot CO \cdot CH \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$

Nach Wislicenus und Boeckler [2]) übergießt man frisch aus 11,5 g Natrium bereitetes alkoholfreies Natriumalkoholat mit etwa 400 ccm absolutem Äther. Hierzu fügt man in einigen Portionen 80 g Oxalester (berechnet 73 g), der bei zeitweiligem starkem Umschütteln das Äthylat in einigen Stunden löst. Zu der trüben Flüssigkeit setzt man dann 43 g (berechnet 43,5 g) Bernsteinsäureester, wodurch die Flüssigkeit klar und gelbrot wird. Nach längerem Stehen (oft erst nach Wochen) beginnt die langsame Ausscheidung der Natriumverbindung des Dioxalbernsteinsäureesters.

Die eigentliche Reaktion ist schon nach wenigen Tagen beendet,

[1]) Ber. 27 (1894) 965.

[2]) Ann. 285 (1895) 17.

und man kann durch Ausschütteln der Ätherlösung mit Wasser und Ansäuern der wässerigen Schicht den rohen Dioxalbernsteinsäureester sofort gewinnen. Eine Methode zur Reindarstellung ist noch nicht gefunden.

Eigenschaften: Das nach obiger Vorschrift erhaltene Produkt ist ein gelbliches, flüssiges Öl, das stets etwas von dem Lacton

$$\begin{array}{l} \quad\;\; C_2H_5O_2 \cdot C{=}C{-}CO_2C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\quad > O \\ C_2H_5O_2C \cdot CO{-}CH{-\!-}CO \end{array}$$

enthält. Bei der Destillation im Vakuum spaltet die Verbindung Kohlenoxyd ab und es bildet sich Äthantetracarbonsäureester.

Butyrolacton,

$$H_2C\begin{array}{l} \diagup CH_2{-}CO \\ \qquad\quad\;\; | \\ \diagdown CH_2{-}O \end{array}$$

γ-Oxybuttersäurelacton

Die Darstellung von Butyrolacton bietet gewisse Schwierigkeiten, deren Gründe hauptsächlich in der Leichtlöslichkeit des Produktes in Wasser, seiner Schwerlöslichkeit in Äther, seiner Flüchtigkeit und seiner Unbeständigkeit gegen Wasser und Alkalien zu suchen sind. Das Butyrolacton in der bei anderen Lactonen üblichen Weise aus alkalischer Lösung abzuscheiden oder zu extrahieren ist nur mit erheblichen Verlusten ausführbar. H. Erdmann[1]) empfiehlt daher, von dem Natriumsalz oder γ-Oxybuttersäure auszugehen und dieses unter solchen Bedingungen mit Salzsäure zu versetzen, daß sich eine konz. Kochsalzlösung bildet, in welcher das Butyrolacton erheblich schwerer löslich ist als in Wasser.

Man verfährt folgendermaßen:

Man löst 14,2 g Natrium in 190 ccm absolutem Alkohol, fügt 80,7 g Acetessigester hinzu und danach 50 g Äthylenchlorhydrin. Es tritt sofort Reaktion ein, die Mischung erwärmt sich und es scheidet sich allmählich Chlornatrium ab. Wenn die Reaktion nachläßt, erhitzt man 24 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und destilliert dann den Alkohol ab. Den Rückstand (Oxyäthylacetessigester) verdünnt man mit absolutem Äther, filtriert das abgeschiedene Chlornatrium ab und wäscht mehrere Male mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Ester mit 100 g kristallisiertem Bariumhydroxyd und

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

200 ccm Wasser am Rückflußkühler erhitzt und dann noch in einer Schale zur Vertreibung des neben γ-oxybuttersaurem Barium gebildeten Ketons mit Wasser gekocht. Die heiße Lösung wird darauf durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, abgesaugt und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat erhitzt man in einer Schale zum Sieden und läßt Sodalösung so lange einlaufen, bis eine mit dem Haarröhrchen von der Oberfläche entnommene Probe der Flüssigkeit sich barytfrei erweist und alkalische Reaktion eingetreten ist. Das Bariumkarbonat wird abgesaugt, mit etwas heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat auf 50 ccm eingedampft. Die so erhaltene heiße konz. Lösung von γ-oxybuttersaurem Natron bringt man in einen Kolben von ca. 200 ccm Inhalt, fügt unter Umschütteln 50 ccm rauchende Salzsäure zu, kocht einige Minuten am Rückflußkühler und extrahiert die Flüssigkeit durch häufig wiederholtes Ausschütteln mit Äther.

Die ätherischen Auszüge werden der wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen, bis die Hauptfraktion vollständig zwischen 202—203° übergeht. Die niedriger und höher siedenden Teile versetzt man mit einer konz. Lösung von kohlensaurem Kalium bis zur alkalischen Reaktion, schüttelt mit Äther aus und reinigt das verbliebene Lacton durch nochmalige Destillation.

Eigenschaften: Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von vollkommen neutraler Reaktion, die bei 202—203° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,1286 besitzt. Das Butyrolacton besitzt den charakteristischen Lactongeruch, ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat als Ölschicht ab. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit Carbonaten, rascher mit Bariumhydroxyd gibt es die Salze der γ-Oxybuttersäure. Auch beim Kochen mit Wasser geht ein Teil des Lactons in die Oxysäure über.

γ-Valerolacton,

$$\begin{array}{lll} & \diagup CH_2 - & CO \\ H_2C & & \;\; | \\ & \diagdown CH - & O \\ & \diagup & \\ H_3C & & \end{array}$$

Die Darstellung von γ-Valerolacton geschieht nach H. Erdmann[1]) am zweckmäßigsten in folgender Weise.

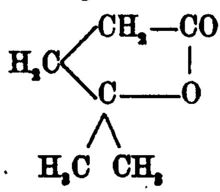
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

In einen emaillierten Eisentopf, der mehr hoch als breit ist und ca. 3 Liter faßt, bringt man 300 ccm heißes Wasser, 100 g Natriumhydroxyd und 300 ccm geschmolzene Lävulinsäure, kocht bis zur vollständigen Lösung des Natrons und läßt erkalten. Dann stellt man den Topf in ein größeres Gefäß mit Eiswasser und trägt, nachdem sich die Lösung des lävulinsauren Natriums auf 0° abgekühlt hat, im Verlauf von 4 Tagen 2 kg 10proz. Natriumamalgam ein, namentlich anfangs in nicht zu großen Stücken. Man rührt dabei häufig mit einem Porzellanspatel um und läßt, sobald die Mischung breiartig wird, aus einem Hahntrichter Salzsäure zutropfen, die man durch Mischen von 400 ccm konz. Säure mit 200 ccm Wasser hergestellt hat. Die Zugabe der Säure findet nur in dem Maße statt, als sie notwendig ist, um die Reaktionsmasse vor dem Festwerden zu bewahren; namentlich muß die Mischung stets stark alkalisch bleiben und darf niemals eine großblasige, energische Wasserstoffentwicklung zeigen. Am ersten Tage ist Eiskühlung erforderlich; an den folgenden Tagen genügt auch Kühlung durch fließendes Wasser. Nachdem alles Amalgam und die verdünnte Salzsäure eingetragen, läßt man im Verlauf von zwei weiteren Tagen noch 250 ccm konz. Salzsäure eintropfen. Wenn das Amalgam in dünnflüssiges Quecksilber verwandelt ist, das keinen Wasserstoff mehr entwickelt, trennt man die alkalische Flüssigkeit von dem Metall, bringt sie in einen Kolben und wäscht mit 300 ccm Wasser nach, um die an dem Quecksilber haftenden Salzmassen in Lösung zu bringen. Man bedient sich dabei zweckmäßig der Saugpipette, um die wässerige Flüssigkeit von dem Metall abzuheben. Die Lösung wird mit 500 ccm rauchender Salzsäure angesäuert, am Rückflußkühler 10 Minuten im Sieden erhalten und wieder abgekühlt. Nun gießt man durch ein Faltenfilter und schüttelt das Filtrat viermal mit je 200 ccm Äther aus. Die ätherischen Lösungen werden mit einer konz. Lösung von Kaliumkarbonat geschüttelt, um etwas unveränderte Lävulinsäure zu entfernen, dann mit frischgeglühter Pottasche entwässert. Nun filtriert man die Lösung und destilliert den Äther ab. (Das Destillat dient wieder zur nächsten Ausschüttelung, da Valerolacton mit Ätherdämpfen etwas flüchtig ist.) Das von Äther befreite Lacton wird aus einem Fraktionskölbchen destilliert, wobei es sehr konstant übergeht.

Ausbeute etwa 180 g.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch, die bei 207° siedet und bei 18° das spez Gew. 1,057 besitzt. Mit Wasser ist das Lacton in jedem Verhältnis zu einer vollkommen neutral reagierenden Flüssigkeit mischbar. Durch festes Kaliumcarbonat wird es aus der Lösung ölig abgeschieden. Beim Kochen mit Wasser erfolgt teilweise Umwandlung in γ-Oxyvaleriansäure.

Isocaprolacton,



Für die Darstellung von Isocoprolacton gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Je 10 g reine Terebinsäure (s. dort) werden mit 80 g verdünnter Schwefelsäure (2 Gewichtsteile Schwefelsäure auf 1 Gewichtsteil Wasser) im Kölbchen am Rückflußkühler erhitzt. Die Terebinsäure löst sich rasch, und zugleich mit dem Eintreten des Siedens beginnt eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd. Man erhält die Flüssigkeit 10 bis 12 Stunden im lebhaften Sieden und übersättigt nach dem Erkalten den klaren Kolbeninhalt mit Soda. Hierbei scheidet sich eine reichliche Menge von Isocaprolacton als Öl aus, das durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wird.

Die ätherischen Auszüge werden mit wenig Wasser gewaschen und über frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein fast farbloses Öl, welches der Destillation unterworfen wird. Nach einem geringen Vorlauf geht die Gesamtmenge der Flüssigkeit bis zum letzten Tropfen bei 203—206° über.

Man kann zur Darstellung von Isocaprolacton auch von den gelben Rückständen von der Terebinsäuredarstellung ausgehen und diese aus einer Retorte über freiem Feuer destillieren. Das Destillat scheidet sich auf Zusatz von Kaliumbicarbonat in zwei Schichten, von denen man die obere, die aus rohem Caprolacton besteht, abhebt, mit geglühter Pottasche trocknet und destilliert.

Eigenschaften: Farblose, bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und völlig neutraler Reaktion; siedet bei 207° (Quecksilber im Dampf). Das Lacton löst sich im doppelten Volumen Wasser von 0° klar auf, die Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, wird bei 30—40° milchig und scheidet einen Teil des Lactons in Form von Öltröpfchen wieder ab. Bei höherer Temperatur tritt wieder klare Lösung ein. Beim Kochen mit den Hydroxyden, sehr langsam beim Kochen mit den Carbonaten der Alkalien und Erdalkalien entstehen Salze der in freiem Zustand sehr unbeständigen Oxyisocapronsäure.

---

[1]) Ann. 228 (1885) 181.

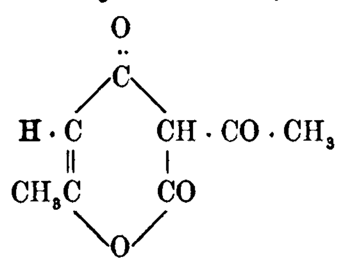
Dextrin, $(C_6H_{10}O_5)_n$

Stärkegummi, Dextrinum

Im kleinen kann man reines Dextrin darstellen, indem man 150 T. Kartoffelstärke mit einer kalten Lösung von 4 T. krist. Oxalsäure in 750 T. Wasser anrührt und die Mischung in einem Kolben einige Tage auf dem Wasserbade erhitzt, bis ein Tropfen der gut durchgerührten Mischung mit 5 ccm Wasser verdünnt, durch Jodlösung nicht mehr blau sondern weinrot gefärbt wird. Dann wird durch Zusatz von 5—6 T. Calciumcarbonat die Oxalsäure gebunden, die Lösung nach mehrtägigem Absitzen filtriert und eingedampft, bis der Rückstand sich zu Fäden ausziehen läßt. Das zu Fäden ausgezogene Dextrin wird auf Porzellantellern bei 30 bis 40° getrocknet und gepulvert.

Eigenschaften: Das gereinigte Dextrin bildet körnige, gummiartige, fast farblose bis gelblichbraune Massen oder ein weißes bis gelbliches Pulver, das sich in Wasser fast klar oder klar löst. In Weingeist ist das Dextrin unlöslich.

Dehydracetsäure,



Man leitet nach Oppenheim und Precht[1]) Dämpfe von Acetessigester durch eine mit Bimsstein gefüllte eiserne Röhre, die man auf eine eben unterhalb der dunklen Rotglut liegende Temperatur erhitzt. Als Vorlage dient eine Wulffsche Flasche, an die noch ein Kühler angeschlossen ist. In der Wulffschen Flasche sammelt sich unzersetzt übergehender Acetessigester, Aceton, Alkohol und Dehydracetsäure in solchem Mengenverhältnis, daß ihr Inhalt größtenteils erstarrt. Ein Teil der Säure setzt sich auch im Kühler ab. Auch im Destillationskolben bleibt etwas Dehydracetsäure, die beim Erkalten erstarrt. Die Säure wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Ausbeute etwa 23,5% der Theorie.

Eigenschaften: Nadeln oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmp. 108,5—109°; Sdp. 269,9° (korr.). Leicht löslich in siedendem

[1]) Ber. 9 (1876) 324; Ann. 257 (1890) 253; s. auch F. Neger, Dissert., München 1892.

Alkohol, weniger in kaltem, leicht in Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe, in konz. Lösung eine orangerote Färbung. Über die Bildnng der Dehydracetsäure ans Dehydracetcarbonsäure s. S. 164.

γ-Valerolacton-γ-carbonsäure,

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & COOH & & & & \\
 & & | & & & & \\
H_3C & — & C & — & CH_2 & — & CH_2 \\
 & & | & & & & | \\
 & & O & — & — & — & CO
\end{array}
$$

Lacton der α-Methyl-α-Oxyglutarsäure

Nach Block, Kreckeler und Tollens[1]) verfährt man folgendermaßen:

60 g reines, pulverförmiges Cyankalium werden in einer Porzellanschale mit 20 ccm Wasser zu einem fast flüssigen Brei angerieben, worauf man 100 g Lävulinsäure unter ständigem Umrühren ans einem Hahntrichter tropfenweise der Masse zusetzt. Die Porzellanschale steht in kaltem Wasser, und man arbeitet wegen der entwickelten Blausäure in einem guten Abzug. Das Gemisch wird nach dem Zusatz der Lävulinsäure gelblichbraun und verwandelt sich in eine rahmartige Masse, welche in der mit einer Glasplatte bedeckten Schale 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wird. Nachdem dann unter guter Kühlung die dem Kalium des Cyankaliums äquivalente Menge Salzsäure, d. h. 90 g Säure vom spez. Gew. 1,19, vorsichtig zugesetzt worden ist (Abzug!), wobei sich Chlorkalium abscheidet, wird die ganze Masse nach 10 Stunden in einen Kolben gebracht und mit Äther achtmal tüchtig ausgeschüttelt. Der gesamte Äherauszug wird destilliert, der Rückstand im Abzug mit 100 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 10 Minuten scheidet sich bei 80° plötzlich Chlorammonium in großer Menge ab. Weitere 10 Minuten genügen, um die Zersetzung zu vollenden. Durch fünfmaliges Ausschütteln mit Äther wird die entstandene Säure vom Salmiak getrennt. Der Äther wird abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und in der Wärme in einer Porzellanschale mit soviel Bariumhydroxyd versetzt, daß auch bei längerem Kochen die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Nach dem Erkalten wird Kohlensäure bis zum Eintritt neutraler Reaktion eingeleitet und die filtrierte Flüssigkeit bis zur Bildung einer Salzhaut eingedampft. Nach einigen Stunden ist viel Salz der Methyloxyglutarsäure anskristallisiert. Am folgenden Tag wird die Masse abgesaugt und aus der mit Knochenkohle entfärbten Mutterlauge durch Eindampfen noch etwas Bariumsalz gewonnen, während etwas Lävulat gelöst zurückbleibt. Das

[1]) Ann. 238 (1887) 288.

erhaltene Bariumsalz wird noch zweimal unter Anwendung von Knochenkohle umkristallisiert. Es scheidet sich aus der konz. Lösung mit 4 Mol. Kristallwasser in warzenartigen Gebilden aus, welche aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehen. Wenn man die Lösung schnell ganz eindunstet, so hinterläßt sie das Salz in gelatinösem, gummiartigem Zustand.

Zur Darstellung der Lactonsäure wird das Bariumsalz in Wasser heiß gelöst, mit der berechneten und durch Tüpfelprobe kontrollierten Menge Schwefelsäure zersetzt, und das Filtrat auf dem Wasserbade zum Sirup abgedampft. Man erhitzt noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade weiter, und stellt die Schale dann in einen Exsikkator, worauf die Masse schneeweiß erstarrt. Nach dem Abpressen zwischen Filtrierpapier ist sie analysenrein. Sie kann auch durch Vakuumdestillation gereinigt werden.

Eigenschaften: Die Lactonsäure kristallisiert aus ihrer wässerigen Lösung nach dem Impfen in schönen Nadeln oder Prismen, die bei 68—70° schmelzen; sie siedet im Vakuum fast unzersetzt. In reinem Zustand wenig zerfließlich, ist sie sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Prüfung

Auf Gehalt an Lävulinsäure wird geprüft, indem man 1 g der Säure in 10 ccm Wasser löst und abwechselnd einige Tropfen Jod-Jodkaliumlösung (1 g Jod, 1 g Kaliumjodid, 2 ccm Wasser) und Natronlauge hinzusetzt, so daß die Flüssigkeit zuerst gelb und dann farblos wird. Es darf kein kristallinischer Niederschlag von Jodoform entstehen.

Cumalinsäure,

```
O——CH=C·COOH
|      |
CO—CH=CH
```

Cumalin-carbonsäure-(5), Lacton der Oxymethylenglutaconsäure

Äpfelsäure geht beim Erhitzen mit völlig wasserfreier Schwefelsäure ohne nennenswerte Nebenreaktion in Cumalinsäure über, während bei Anwendung einer schwächeren Säure die Fumarsäurebildung vorherrscht.

Nach v. Pechmann[1]) werden je 50 g trockene Äpfelsäure in groben Stücken in einem Literkolben mit einem Gemenge von 40 ccm gewöhnlicher konz. und 45 ccm rauchender Schwefelsäure von 10proz. Anhydridgehalt übergossen, und, nachdem man einen Stopfen mit kurzem Steigrohr aufgesetzt hat, unter häufigem Umschütteln auf dem

[1]) Ann. 264 (1891) 272.

Wasserbade erhitzt. Die Äpfelsäure löst sich bald auf, wobei die Flüssigkeit unter ziemlich heftigem Schäumen allmählich eine braune Färbung annimmt. Das in regelmäßigem kräftigen Strome entweichende Kohlenoxydgas zündet man an, um es unschädlich zu machen. Wenn kein brennbares Gas mehr entweicht und auch nach starkem Umschütteln kein Aufschäumen mehr stattfindet, ist die Operation beendet. Dieser Punkt tritt nach $1^1/_2$—2 Stunden ein. Das gelbbraune Reaktionsprodukt soll vollkommen klar sein, eine Probe davon muß nach dem Vermischen mit dem doppelten Volumen Wasser beim Abkühlen eine reichliche Fällung geben.

Fünf solche Portionen werden zusammen in einen Hahntrichter gefüllt und unter Umrühren auf 1 kg fein gestoßenes Eis getropft. Dabei scheidet sich die Cumalinsäure als helles, schwach graugelb gefärbtes Kristallpulver ab. Die später auskristallisierenden Anteile setzen sich an der Gefäßwandung in Gestalt fast weißer Krusten ab.

Man läßt über Nacht stehen, saugt am folgenden Tage auf einem Nutschenfilter ab und wäscht einigemal mit möglichst wenig eiskaltem Wasser aus, bis der Ablauf mit Chlorbarium nur noch eine geringe Fällung gibt. Schließlich wird auf porösen Tellern getrocknet.

Die Mutterlaugen, welche noch bedeutende Mengen von Cumalinsäure enthalten, werden sechsmal mit Äther ausgezogen. Die Auszüge schüttelt man mit Chlorcalcium durch, verdampft einen Teil des Äthers und läßt die konz. ätherische Lösung in einer offenen Schale verdunsten. Der manchmal etwas sirupöse Rückstand wird auf Tonteller gebracht und schließlich mit etwas Äther gewaschen.

250 g Äpfelsäure geben 75—88 g direkt auskristallisierende, rohe Cumalinsäure. Durch Extrahieren mit Äther erhält man weiter 15 bis 20 g, welche allerdings mit mehr oder weniger Fumarsäure verunreinigt sind. Die Gesamtausbeute an Cumalinsäure beträgt 80% der Theorie.

Die so dargestellte Cumalinsäure ist für die meisten Zwecke von genügender Reinheit. Vollständig rein erhält man die Cumalinsäure, wenn man das Rohprodukt in der 30fachen Menge Wasser bei 70—80° löst und bei dieser Temperatur mit Tierkohle bis zur Entfärbung schüttelt. Durch mehrfaches Extrahieren mit Äther erhält man aus der Lösung ein farbloses Kristallpulver, welches aus Holzgeist in schönen, kaum gefärbten, etwa stecknadelkopfgroßen Prismen kristallisiert.

E i g e n s c h a f t e n : Kleine Prismen, welche unter Kohlensäureentwicklung bei 205—210° schmelzen. Sdp. 218° (bei 120 mm Druck). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther, Aceton und Essigester. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Reduziert in der Wärme Fehlingsche Lösung.

d, l-Lactid,

$$\begin{array}{c} CO-O-CH\cdot CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3\cdot CH-O-CO \end{array}$$

Zur Darstellung von Lactid leitet man nach W i s l i c e n u s[1]) anhaltend trockene Luft durch Milchsäure, welche auf 150° erhitzt ist und destilliert schließlich die Substanz in Vakuum.

E i g e n s c h a f t e n: Monokline Tafeln vom Schmp. 125°. Sdp. (korr.) 138° (bei 12 mm Druck). Bei sehr geringem Druck sublimiert das Lactid schon unterhalb seines Schmelzpunktes. Fast unlöslich in kaltem Wasser und kaltem absoluten Alkohol. Geht bei langem Stehen mit Wasser in Milchsäure über.

Essigsäureanhydrid,

$$\begin{array}{l} H_3C\cdot CO \\ \qquad\quad >O \\ H_3C\cdot CO \end{array}$$

Zur Darstellung von Essigsäureanhydrid[2]) in präparativem Maßstab läßt man zu 7 Teilen entwässertem und fein gepulvertem Natriumacetat 5 Teile Acetylchlorid unter Kühlung zutropfen, erwärmt dann zunächst einige Zeit gelinde und destilliert darauf das Anhydrid auf dem Sandbade oder mit freier Flamme ab. Das Destillat wird unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat rektifiziert.

E i g e n s c h a f t e n : Stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit vom Sdp. 136,5°. Spez. Gew. 1,0799 (bei 15,2°). Mischt man gleiche Teile Wasser und Essigsäureanhydrid, so sind bei 19° in ca. 6 Stunden 50% des Anhydrids in Säure übergegangen. Chlorwasserstoff spaltet unter Bildung von Essigsäure und Acetylchlorid ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Acetylsuperoxyd,

$$H_3C\cdot \overset{O}{\overset{\cdot\cdot}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\cdot\cdot}{C}}\cdot CH_3$$

Diacetylperoxyd

Man trägt nach D'A n s und W. F r i e d r i c h[3]) in 8 g Acetylchlorid, das sich in einem kleinen Fraktionierkölbchen befindet und mit Äther-Kohlensäuregemisch gekühlt ist, 1,5 g 100proz., in Kältemischung er-

[1]) Ann. 167 (1873) 318.

[2]) Meyer & Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, I, 1., 2. Auflage, 1907.

[3]) Z. anorg. Chem. 73 (1912) 357.

starrtes Wasserstoffsuperoxyd ein, wobei man mit dem Zufügen der einzelnen Portionen jedesmal so lange wartet, bis die vorhergehende Portion in Lösung gegangen ist. Zuletzt läßt man das Kölbchen allmählich wärmer werden und saugt den sich entwickelnden Chlorwasserstoff an der Saugpumpe ab. Es tritt auch etwas freies Chlor auf.

Die entstandene schwach gelbliche Flüssigkeit enthält neben Acetylsuperoxyd ziemlich viel Peressigsäure. Zur Isolierung des Acetylsuperoxyds wird die Flüssigkeit auf wenig Eis gegossen, wobei das Superoxyd als farblose Substanz auskristallisiert; man schleudert die Kristalle ab, wäscht sie mit wenig Eiswasser und trocknet sie im Exsikkator über Phosphorpentoxyd.

Wegen der Explosionsgefahr ist bei der Darstellung und Aufbewahrung des Peroxyds große Vorsicht geboten!

Eigenschaften: Flache, durchsichtige Kristalle von scharfem, stechendem Geruch, die bei 30° schmelzen. Bei Schlag, Stoß, Reiben, Erwärmen tritt heftige Explosion ein. Etwas löslich in kaltem Wasser, langsam löslich in Sodalösung. Wird von wässeriger Natronlauge schnell gespalten.

Acetylchlorid, $H_3C \cdot COCl$

Essigsäurechlorid

Zur Darstellung von Acetylchorid[1]) in präparativem Maßstab fügt man in der Kälte zu 5 Teilen Eisessig 4 Teile Phosphortrichlorid, erwärmt gelinde auf etwa 40° und wartet ab, bis die nun eintretende Chlorwasserstoffentwicklung nachläßt. Darauf destilliert man das Acetylchlorid über und reinigt es durch einmalige Rektifikation. Wegen der Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit verhütet man zweckmäßig während der Darstellung den Zutritt feuchter Luft, indem man es in einer Vorlage auffängt, die mit der äußeren Luft nur durch ein Chlorcalciumrohr kommuniziert.

Eigenschaften: Erstickend riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht. Sdp. 51°. Spez. Gew. 1,1051 (bei 20°). Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Acetylbromid, $H_3C \cdot COBr$

Essigsäurebromid

Man läßt nach Gal[2]) zu einem Gemisch von 33 g rotem Phosphor und 90 g wasserfreiem Eisessig langsam 240 g Brom zutropfen. Die Einwirkung ist sehr lebhaft, die Entfärbung eines jeden Tropfens Brom

[1]) Meyer & Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, I, 1., 2. Auflage, 1907.

[2]) Ann. 129 (1864) 53.

erfolgt fast augenblicklich und es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure. Wenn alles Brom zugefügt ist, wird das Acetylbromid abdestilliert und durch Fraktionierung gereinigt.

Eigenschaften: Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 76°.

Acetyljodid, $H_3C \cdot COJ$

Acetyljodid wird nach Staudinger und Anthes[1]) am einfachsten in der Weise dargestellt, daß durch 8 g Acetylchlorid in der Kälte etwa 24 g trockener Jodwasserstoff geleitet werden. Die durch Jodausscheidung braungefärbte Flüssigkeit wird destilliert, das Destillat zur Entfernung von Jod mit Quecksilber geschüttelt und rektifiziert.

Ausbeute: 10 g eines zwischen 105 und 108° siedenden Produktes (70% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche an der Luft dichte Rauchwolken ausstößt. Sdp. 108°. Spez. Gew. 1,98 (bei 17°).

Propionsäureanhydrid,

$$\begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CO \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot CO \end{matrix} \!\!>\! O$$

Zur Darstellung von Propionsäureanhydrid erwärmt man ein Gemisch von 1 Mol. Phosphoroxychlorid und 5 Mol. gepulvertem, durch Schmelzen getrocknetem propionsaurem Natrium[2]), oder von 1 Mol. Propionsäurechlorid und 1,2 Mol. Propionat [welch letztere man unter Kühlung mischt][3]) 1 Stunde lang am Rückflußkühler im Ölbade und destilliert dann das Anhydrid ab.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 168—169° und vom spez. Gew. 1,069 (bei 15°).

Propionylchlorid, $H_3C \cdot CH_2 \cdot COCl$

Propionsäurechlorid

Nach H. Erdmann[4]) wird ein mit Kugelkühler versehener Kolben mit 1 kg Phosphorpentachlorid beschickt; hierzu fügt man durch den Kühler in kleinen Portionen allmählich 300 g Propionsäure. Hierbei tritt Salzsäureentwicklung ein, welche man schließlich durch gelindes

[1]) Ber. 46 (1913) 1421.

[2]) Limpricht u. Uslar, Ann. 94, 322.

[3]) Linnemann, Ann. 148, 257.

[4]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Erhitzen des Kolbens im Wasserbade fördert. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung entfernt man den Kühler, setzt einen Glasperlenaufsatz mit Thermometer auf den Hals des Kolbens und destilliert mit absteigendem Kühler. Das gebildete Propionylchlorid geht bei etwa 80° über und kann durch nochmaliges Fraktionieren absolut rein erhalten werden. (Bei weiterem Erhitzen des Destillationsrückstandes wird reines Phosphoroxychlorid vom Sdp. 107° als Nebenprodukt erhalten.)

Eigenschaften: An der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 80° und vom spez. Gew. 1,0646 (bei 20°).

Oxalsäureäthylesterchlorid,

$$\begin{array}{c} COCl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Nach Diels und Nawiasky[1]) erhitzt man 250 g durch Erhitzen auf 125° roh entwässerte Oxalsäure mit 250 g absolutem Alkohol am Rückflußkühler 1 Stunde lang im Olbade auf 135°. Nach dem Erkalten überläßt man das Gemisch noch 15 Stunden lang sich selbst, gießt es dann von der etwa abgeschiedenen Oxalsäure ab und destilliert es dann im Vakuum aus einem Olbade, dessen Temperatur 185° nicht übersteigen darf. Man verwendet einen niedrig angesetzten Kolben von 300 ccm Fassungsvermögen. Solange Alkohol übergeht, ist es zweckmäßig, eine Kapillare anzuwenden; steigt die Siedetemperatur über 90°, so wechselt man den Gummistopfen und destilliert mit Siedesteinchen. Tritt Zersetzung ein, was am Fallen des Manometers zu erkennen ist, so genügt es, von der evtl. abgeschiedenen Oxalsäure abzugießen und aus einem kleineren Kolben zu fraktionieren. Die zwischen 104 und 107° (12 mm Druck) übergehende Flüssigkeit wird noch zweimal im Vakuum aus dem Olbade fraktioniert und zeigt dann den scharfen Sdp. 109° (11—12 mm).

Ausbeute an Estersäure 55 g.

55 g der so erhaltenen Flüssigkeit (die unter Luft- und Lichtabschluß aufzubewahren ist) werden mit 60 g Thionylchlorid in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler 36 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, wobei Salzsäure und schweflige Säure neben wenig Thionylchlorid entweichen. Das Reaktionsgemisch wird wiederholt fraktioniert. Man erhält etwa 50 g Oxalesterchlorid (Sdp. 133—135° bei 760 mm Druck), d. i. 78% der Theorie, bezogen auf die Estersäure.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 133—135° Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit.

[1]) Ber. 37 (1904) 3678.

Oxalylchlorid,

ClCO
|
ClCO

Chlorid der Oxalsäure

Oxalylchlorid läßt sich einfach und in guter Ausbeute nach Staudinger[1]) auf folgendem Weg erhalten:

90 g feingepulverte wasserfreie Oxalsäure werden mit 400 g gepulvertem Phosphorpentachlorid möglichst innig gemischt, und erst unter Eisktühlung, dann bei Zimmertemperatur 2—3 Tage stehen gelassen, bis völlige Verflüssigung der Masse eingetreten ist. Dann wird das Reaktionsprodukt fraktioniert destilliert. Der zwischen 60 und 100° übergehende Teil enthält das Oxalylchlorid, und aus dieser Fraktion wird durch mehrmalige Rektifikation fast reines Oxalylchlorid in ungefähr 45—50% Ausbeute erhalten. Die letzten Anteile vorhandenen, durch Reduktionswirkung der Oxalsäure entstandenen Phosphortrichlorides lassen sich durch Destillation kaum entfernen. Man kann das Oxalylchlorid aber leicht davon befreien durch Einleiten von Chlor. Naoh Abgießen des ausgeschiedenen Phosphorpentachlorides wird zur Entfernung des Chlors mit Quecksilber geschüttelt und davon schließlich abdestilliert.

Eigenschaften: Oxalylchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Atmungsorgane stark angreifen. Es ist unverändert haltbar. Bei 763 mm Druck siedet es zwischen 63,5 und 64°. Schmp. —12°. Mit Wasser oder verdünnter Natronlauge reagiert es unter Bildung von Kohlenoxyd, Kohlensäure und Salzsäure, ohne daß Oxalsäure entsteht.

Oxalylbromid,

BrCO
|
BrCO

Bromid der Oxalsäure

Oxalylbromid kann man nicht aus Oxalsäure und Phosphorpentabromid gewinnen, weil bei der Reaktion der beiden Substanzen Zerfall in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Bromwasserstoff eintritt. Deshalb verfährt man nach Staudinger und Anthes[2]) folgendermaßen: Man leitet im Verlauf von ca. 12 Stunden in einem Kugelrohr durch 100 g reines Oxalylchlorid unter Kühlung mit Eiswasser einen Bromwasserstoffstrom, und zwar das Vierfache der berechneten Menge. Nach weiterem

[1]) Ber. 41 (1908) 3563.
[2]) Ber. 46 (1913) 1431.

6stündigem Stehen wird fraktioniert destilliert. Nach einem geringen Vorlauf gehen zwischen 100 und 106° 146 g fast reines Oxalylbromid über (85% der Theorie). Das so erhaltende Oxalylbromid ist infolge von Bromausscheidung rotbraun gefärbt. Durch Schütteln mit Quecksilber läßt sich das Brom entfernen.

Eigenschaften: Das reine Bromid ist eine schwach grüngelb gefärbte Flüssigkeit, deren Farbe an Chlor erinnert. Es siedet unter 720 mm Druck bei 102—103°. Bei starkem Abkühlen erstarrt es zu einer schwach gelbgrünen Kristallmasse, die bei —19,5° schmilzt. Es ist ziemlich zersetzlich und reagiert heftig mit Wasser. Beim Stehen (besonders am Licht) wird es infolge von Bromabspaltung allmählich schwach rotbraun. Erhitzen auf 100° verträgt es mehrere Stunden ohne starke Zersetzung.

Dibrom-malonylchlorid, $ClOC \cdot CBr_2 \cdot COCl$

Nach Staudinger und Bereza[1]) stellt man Dibrommalonylchlorid in folgender Weise dar: Eine Lösung von 130 g Dibrommalonsäure (s. dort) (1 Mol.) in 400 ccm absolutem Äther wird zu 230 g Phosphorpentachlorid (1 Mol. = 204 g) so schnell zufließen gelassen, daß nur schwache Reaktion eintritt; nach 2stündigem Kochen wird der Äther abdestilliert, die zurückbleibende Flüssigkeit im Vakuum von Phosphoroxychlorid befreit und dann destilliert, wobei zwischen 70 und 80° bei 15 mm Druck die Hauptmenge des Chlorides, 144 g (berechnet 150 g), übergeht. Es ist nach nochmaliger Destillation, wobei der Vorlauf sorgfältig abgetrennt wird, ziemlich rein (z. B. genügend rein zur Darstellung von Kohlensuboxyd). Ganz rein wird die Verbindung erhalten durch nochmalige Destillation der höchstsiedenden Anteile.

Eigenschaften: Farbloses Öl, das bei Zimmertemperatur zu farblosen Kristallen erstarrt. Sdp. 75—77° bei 15 mm Druck.

Äthyl-brommalonestersäurechlorid, $C_2H_5OOC \cdot CBr(C_2H_5) \cdot COCl$

Zur Darstellung des Säurechlorides verfährt man nach Staudinger und Bereza[2]) so, daß man Äthylmalonestersäure in ihr Chlorid überführt und dieses bromiert.

300 g Äthylmalonestersäure (s. dort) in 500 ccm absolutem Äther werden unter guter Kühlung mit 420 g Phosphorpentachlorid (berechnet 390 g) langsam versetzt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wird noch 2 Stunden gekocht, dann Äther und Phosphoroxychlorid im Va-

[1]) Ber. 41 (1908) 4464.

[2]) Ber. 42 (1909) 4914.

kuum abdestilliert und der dunkelgefärbte Rückstand im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf gehen bei 75—77° unter 13 mm Druck 230 g (= 69%) farbloses Chlorid über, von 77—83° dann 27 g eines gelben Nachlaufes, der nicht berücksichtigt wird. Das so erhaltene Chlorid ist nicht ganz rein, sondern enthält geringe Mengen Dichlorid beigemengt.

Zu einer kochenden Lösung[1]) von 200 g des Äthylmalonestersäurechlorides in 200 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man 190 g Brom (berechnet für 1 Mol. 180 g) langsam zulaufen. Nachdem die anfangs heftige Reaktion durch 2—3stündiges Kochen zu Ende geführt ist, wird nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum destilliert. Bei 95—102° unter 14 mm Druck gehen 250 g (=87%) farbloses Chlorid über, das nahezu rein ist.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck bei 95—102° unzersetzt siedet.

Bernsteinsäureanhydrid,

$$\begin{matrix} H_2C\cdot CO \\ | \quad >O \\ H_2C\cdot CO \end{matrix}$$

Man erhitzt nach Volhard[2]) 100 Teile bei 100° getrockneter Bernsteinsäure mit 65 Teilen Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler solange im Ölbade auf 100—120°, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht, und destilliert dann den Inhalt der Retorte ab. Wenn das Destillat sofort und vollständig erstarrt, wechselt man die Vorlage. Man erhält so die Verbindung in einer einzigen Operation fast rein und weiß; durch Umkristallisieren aus Chloroform wird sie ganz rein erhalten, Ausbeute ca. 80 g.

An Stelle des Phosphoroxychlorides läßt sich auch Phosphorpentachlorid verwenden. Man reibt in einer tiefen Porzellanschale 100 Teile Phosphorpentachlorid mit 57 Teilen trockener Bernsteinsäure zusammen. Sobald die Masse ganz flüssig geworden ist, gießt man sie in eine Retorte, in welche man vorher 114 Teile gepulverter Bernsteinsäure gebracht hat und verfährt im übrigen genau wie oben.

Ausbeute fast theoretisch.

Eigenschaften: Lange Nadeln, die bei 116,5° schmelzen. Sdp. 261°. Sehr wenig löslich in Äther, schwer löslich in Chloroform.

---

[1]) In der Kälte zu arbeiten ist unvorteilhaft, weil dann die Reaktion plötzlich mit größter Heftigkeit eintritt.

[2]) Ann. 242 (1887) 150.

Aus absolutem Alkohol kristallisiert das Anhydrid zunächst unverändert wieder aus. Bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol entsteht aber Bernsteinsäureester.

Succinylchlorid,

$$\begin{array}{l} H_2C{-}COCl \\ \quad | \\ H_2C{-}COCl \end{array}$$

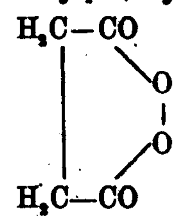
Bernsteinsäuredichlorid

Man erhitzt nach Möller[1]) Bernsteinsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid 2 Tage am Rückflußkühler im Ölbade, destilliert dann durch Erhitzen bis 120° die Hauptmenge des Phosphoroxychlorides ab, filtriert den Rest über Glaswolle und schüttelt ihn mit trockenem Petroläther durch. Das Chlorid scheidet sich als schwere, ölige Flüssigkeit ab, während das Phosphoroxychlorid vom Petroläther aufgenommen wird. Man wiederholt das Ausschütteln mit Petroläther 3—4mal, bis eine Probe des Bernsteinsäurechlorides nach dem Zersetzen mit Wasser keine Phosphorsäurereaktion mehr gibt. Dann wird das Produkt im Vakuum destilliert.

Nach Vorländer[2]) erhitzt man molekulare Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid zwanzig Stunden auf 120 bis 130° und befreit das gebildete Succinylchlorid durch Fraktionieren im Vakuum vom Phosphoroxychlorid. Die Reinigung durch Behandlung mit Petroläther (s. oben) ist in diesem Fall nicht nötig.

Eigenschaften: Farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 0° zu tafel- und blätterförmigen Kristallen erstarrt, die bei 16—17° schmelzen. Siedet unzersetzt unter 25 mm Druck bei 103—104° (Badtemperatur 115°).

Succinylperoxyd,



Man schüttelt nach Vanino und E. Thiele[3]) 1,5 g Succinylchlorid mit einer Lösung von 4,5 g Natriumsuperoxydhydrat, die mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist, kräftig durch, saugt das rasch

[1]) J. prakt. Chem. (2) 22 (1880) 208.
[2]) Ann. 280 (1894) 183.
[3]) Ber. 29 (1896) 1193.

erstarrende Produkt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet auf Ton im Exsikkator.

Wegen der Explosivität der Verbindung ist beim Arbeiten größte Vorsicht geboten.

Eigenschaften: Weißer, kristallinischer Körper, welcher bei langsamem Erhitzen im Kapillarrohr bei 120° heftig explodiert (schnell erhitzt schon bei 100°). Beim Erhitzen auf dem Platinblech, sowie durch Stoß zersetzt er sich mit äußerster Brisanz. Leises Reiben oder Drücken der vollkommen trockenen Substanz genügt, dieselbe zum Explodieren zu bringen. Die Verbindung ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Brenzweinsäureanhydrid,

$$\begin{array}{l} {H_3C \atop H} > C - CO \\ \quad\quad | \quad\quad > O \\ \quad H_2C - CO \end{array}$$

Brenzweinsäureanhydrid stellt man nach Fichter und Herbrand[1]) dar durch Erhitzen von Brenzweinsäure mit einem Überschuß von Acetylchlorid. Das Produkt wird bis 200° abdestilliert, der Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und schließlich aus Chloroform umkristallisiert.

Eigenschaften: Dicke, farblose Kristalle vom Schmp. 36°. Spez. Gew. 1,23548 (bei 13,7°). Schwer löslich in Wasser.

Maleïnsäureanhydrid,

$$\begin{array}{l} HC \cdot CO \\ \;\; \| \quad > O \\ HC \cdot CO \end{array}$$

Über die Darstellung von Maleïnsäureanhydrid s. unter Maleïnsäure!

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 53°. Sdp. 202°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Aceton und Chloroform. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es zuerst und löst sich dann allmählich, indem es in Maleïnsäure übergeht.

Keten,

$${H \atop H} > C = CO$$

Das einfachste Keten läßt sich in einfacher Weise nach Schmidlin und Bergmann[2]) darstellen durch Leiten von Acetondampf

[1]) Ber. 29 (1896) 1724.

[2]) Ber. 43 (1910) 2821.

durch eine mit Tonstücken gefüllte, auf 500—600° erhitzte Glasröhre. Der Reaktionsverlauf ist der folgende: $2\,CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = 2\,CH_2 : CO + 2\,CH_4$, während bei Temperatur über 600° folgender Zerfall eintritt: $2\,CH_2 : CO = 2\,CO + C_2H_4$.

Ein mit über Chlorcalcium getrocknetem Aceton beschickter Fraktionierkolben wird mit einem Gummistopfen gut verschlossen. Das Ansatzrohr wird mittels Kork mit einem im Ofen liegenden, mit Tonstücken beschickten Jenaer Verbrennungsrohr verbunden. Die entweichenden Dämpfe werden durch sechs vollkommen trockene, mit Glaswolle gefüllte Gaswaschflaschen hindurchgeleitet. Die Waschflaschen stehen in einem mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlten Topf. Zur Kondensation des entweichenden Ketengases können mit Ätherkohlensäuregemisch gekühlte, dünnwandige Gaswaschflaschen dienen.

Der das Aceton enthaltende Fraktionierkolben wird durch ein Wasserbad mit kleiner Flamme erwärmt, so daß das Aceton in möglichst regelmäßigem gelinden Sieden erhalten bleibt. Sobald die Luft aus der Verbrennungsröhre verdrängt ist (nach 1—2 Minuten) heizt man den ganzen Ofen rasch an und erhält die Temperatur des Rohres bei beginnender Rotglut (ca. 500—600°). Das entweichende Ketengas macht sich rasch durch den unerträglichen, scharfen Geruch bemerkbar.

Im Kohlensäureäthergemisch von gegen —80° läßt sich das Gas zum großen Teil verflüssigen. Bei nachherigem Absieden des Ketens färbt sich die ursprünglich farblose Flüssigkeit rasch gelb bis braun, indem sich Kondensationsprodukte des Ketens bilden. Infolge dieser Polymerisation gelingt es nicht, das verflüssigte Keten wieder vollständig abzusieden. Sobald die Flüssigkeit braun geworden ist, beginnt der Siedepunkt rasch zu steigen und es entstehen in Wasser unlösliche, stechend riechende Produkte.

Ausbeute etwa 11%.

Zur bequemeren Regulierung eines langsamen Stromes von Ketengas kann man das Aceton aus einem Tropftrichter in den ins siedende Wasserbad tauchenden Fraktionierkolben einführen, so daß die niederfallenden Tropfen sofort vergast werden.

Nach einer von Staudinger angegebenen Ausführungsform werden Acetondämpfe im Stickstoffstrom durch eine auf dunkle Rotglut erhitzte, mit Tonscherben gefüllte Verbrennungsröhre geleitet, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die einer Destillation von ca. 50 g in einer Stunde entspricht; die Temperatur wird dabei so geregelt, daß nicht zuviel Aceton unverändert übergeht und sich nicht zuviel Gas (Äthylen und Kohlensäure) bildet. Zur Kondensation des unveränderten Acetons passieren die Dämpfe drei auf —20° gekühlte Spiralvorlagen

von der auf S. 192 („Kohlensuboxyd") abgebildeten Form. Das Keten wird in zwei angeschlossenen, auf —80° gebrachten Spiralvorlagen verdichtet. Die Ausbeute an Keten beträgt etwa 10%.

Eigenschaften: Unerträglich scharf riechendes, sehr giftiges Gas, das sich nicht durch Eis-Kochsalzkältemischung, wohl aber durch ein Kohlensäure-Äthergemisch bei —56° zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren läßt, die bei —151° zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. In Äther ist das Gas leicht löslich. Das reine Keten ist außerordentlich unbeständig und nur bei tiefer Temperatur (—80°) haltbar.

Methylketen,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \!\!> C{=}CO$$

Das Methylketen ist bisher in reinem Zustand noch nicht erhalten worden. Man gewinnt es dagegen in 0,4—0,5proz. ätherischer Lösung nach Staudinger, Klever und Meyer[1]), wenn man eine ätherische Lösung von 100 g α-Brompropionsäurebromid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot COBr$, zu 50 g Zinkspänen so schnell zufließen läßt, daß die Reaktion nicht zu stürmisch wird. Das gebildete Keten destilliert dann mit den Ätherdämpfen über.

Ausbeute 6—8% der Theorie.

Konzentriertere ätherische Lösungen erhält man, wenn man das Methylketen aus der verdünnten Lösung bei tiefer Temperatur, also im Vakuum, abdestilliert. Völlig rein läßt sich die Verbindung aber auch durch öfteres Fraktionieren nicht erhalten.

Eigenschaften: Die Verbindung ist in reinem Zustand nicht bekannt. Die konzentrierten ätherischen Lösungen sind farblose Flüssigkeiten, die bei der Temperatur der flüssigen Luft zu einer farblosen Kristallmasse erstarren. Bei etwas über —80° polymerisieren sie sich spontan. Auch in ganz verdünntem Zustand färben sich die Ketenlösungen bald gelb bis gelbbraun, wohl infolge Bildung von Polymerisationsprodukten. Mit Wasser entsteht Propionsäure, mit Anilin Propionsäureanilid.

Dimethylketen,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C{=}CO$$

Eine verdünnte ätherische Lösung von Dimethylketen ist nach Staudinger und Klever[2]) in folgender Weise leicht zu erhalten:

[1]) Ber. 44 (1911) 541; ferner Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 39 (1906) 968; 40 (1907) 1149; Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

Man läßt durch einen Tropftrichter 100 g Bromisobuttersäurebromid, verdünnt mit 500 ccm absolutem Äther (oder 400 ccm absolutem Essigester) zu 30 g Zinkspänen so rasch zulaufen, daß die Reaktion auch ohne Erwärmen stürmisch vor sich geht. Das gebildete leicht flüchtige Keten destilliert mit den Äther- bzw. Essigesterdämpfen ab und wird in einer gut gekühlten Vorlage kondensiert. Während des ganzen Versuches wird ein schwacher Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet. Die so erhaltene Ketenlösung ist etwa 4prozentig.

Reines Keten läßt sich erhalten, indem man die Verbindung aus einer nach obiger Vorschrift gewonnenen Essigesterlösung im Vakuum abdestilliert und durch öfteres Fraktionieren reinigt. Oder man depolymerisiert sein Polymerisationsprodukt, das Tetramethyldiketocyclobutan, welches man durch längeres Stehenlassen einer ätherischen Dimethylketenlösung und vorsichtiges Absaugen des Äthers im Vakuum gewinnt.

Eigenschaften: Das reine Keten ist eine weingelbe Flüssigkeit von unangenehmem, erstickendem Geruch. Es siedet bei 34°; seine Dämpfe sind ebenfalls schwach gelb gefärbt. In indifferenten organischen Solventien ist es leicht löslich. Das reine Dimethylketen ist außerordentlich unbeständig und polymerisiert sich innerhalb weniger Stunden; häufig findet diese Polymerisation sehr lebhaft unter Aufsieden statt (vielleicht infolge von Anwesenheit geringer Verunreinigungen). In einer ca. $^1/_{10}$ normalen ätherischen Lösung ist es dagegen viel haltbarer, und bei 0° sind nach 24 Stunden erst ca. 11% verwandelt.

Als Polymerisationsprodukt entsteht das Tetramethyldiketocyclobutan,

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2{=}C{-}CO\\ \qquad\quad\;\; | \qquad | \\ \qquad\quad OC{-}C{=}(CH_3)_2\end{array}$$

ein fester farbloser Körper mit kampferartigem Geruch, der bei 113 bis 114° schmilzt. Mit Sauerstoff verbindet sich Dimethylketen zu einem sehr explosiven Moloxyd; man muß deshalb beim Arbeiten mit reinem Keten oder mit konzentrierten Lösungen Luft sorgfältig ausschließen, um nicht unangenehme Explosionen befürchten zu müssen.

Äthylketencarbonester,

$$\begin{matrix}C_2H_5O_2C\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>C{=}CO$$

Das reine Keten läßt sich nach Staudinger und Bereza[1]) aus dem Diäthyldiketocyclobutandicarbonester,

[1]) Ber. 42 (1909) 4908; Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

$$\begin{array}{c} C_2H_5O_2C \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>C-C=O \\ \quad | \quad\; | \\ O=C-C<\!\!\begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}$$

durch Entpolymerisieren in fast quantitativer Ausbeute gewinnen. Man erhitzt dieses Polymere auf ca. 180—200° im Vakuum von 15—20 mm und kondensiert die übergehenden Ketendämpfe in einer auf —80° gekühlten Vorlage.

Den Diäthyldiketocyclobutandicarbonester selbst erhält man aus dem Äthylbrommalonestersäurechlorid, $C_2H_5O_2C \cdot CBr(C_2H_5) \cdot COCl$, (s. dort) (104 g) und Zinkspänen (32 g) in ätherischer Lösung (600 ccm). Nach Beendigung der ersten heftigen Reaktion wird noch 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das primär entstehende Keten geht dadurch in das dimolekulare Produkt über, welch letzteres durch Destillation im Hochvakuum leicht rein erhalten werden kann. Sdp. 113—116° bei 0,16 mm Druck.

Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Der Äthylketencarbonester ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und einen erstickenden Geruch besitzt. Sdp. 48° bei 15 mm Druck. Bei —58° erstarrt er zu einer weißen Kristallmasse. Das Keten ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Es ist außerordentlich unbeständig; die leicht bewegliche Flüssigkeit wird sehr bald dickflüssig, indem sie sich zum dimolekularen Produkt, dem Diäthyldiketocyclobutandicarbonester polymersiert. Die Polymerisation erfolgt glatt ohne Bildung von farbigen Nebenprodukten. Auch in Lösung wird das Keten sehr bald in derselben Weise verändert. Mit Wasser entsteht Äthylmalonestersäure, mit Alkohol Äthylmalonester.

Keten-diäthylacetal,

$$H_2C=C<\!\!\begin{array}{c} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}$$

Ketenacetal läßt sich nach F. Beyerstadt und McElvain[1]) durch Umsetzung von Jodacetaldehyd-acetal mit tert. Butylalkoholat gewinnen:

$$(CH_3)_3C \cdot OK + JCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 \rightarrow CH_2=C(OC_2H_5)_2 + KJ + (CH_3)_3COH.$$

Man fügt zu 250 g tert. Butylalkohol (Schmp. 23—25°) in kleinen Stücken 16,1 g Kalium und beschleunigt die Alkoholatbildung durch Erhitzen. Wenn nach etwa 4stündigem Kochen das Metall verschwunden ist, läßt man im Lauf von 20 Minuten 104 g Jodacetal (Darstellung s

[1]) J. Am. Chem. Soc. 58 (1936) 530.

unten) zufließen und hält das Gemisch 2 Stunden am Rückflußkühler unter Rühren im Sieden. Dann wird das Reaktionsgemisch zentrifugiert und die Flüssigkeit vom Salz abgegossen Den Salzrückstand schüttelt man zweimal mit Äther aus; den nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden flüssigen Rückstand vereinigt man mit der butylalkoholischen Lösung. Die Flüssigkeit wird nunmehr bei 200 mm Druck unter Anwendung eines Destillieraufsatzes sorgfältig fraktioniert. Der Butylalkohol geht bei 51—52° über, dann folgen einige Tropfen einer Zwischenfraktion, hierauf bei 85—87° etwa 11 g Ketonacetal. Der höher siedende Rückstand wird entfernt, der butylalkoholische Vorlauf neuerdings unter 200 mm Druck fraktioniert. Diese Wiederholung des Fraktionierens und noch eine zweite Wiederholung ergeben zusammen noch etwa 13 g Ketenacetal (Gesamtausbeute gegen 25 g).

Das für diese Operation notwendige Jodacetal wird nach F. Beyerstedt und McElvain (l. c.) auf folgendem Weg erhalten: Man erhitzt in Druckflaschen je 30 g Bromacetal (s. unten) 18 Stunden mit einer Lösung von 23 g Natriumjodid in 110 ccm trockenem Aceton auf 110°. Der Inhalt von vier solchen Druckflaschen wird vereinigt, zu 300 ccm konz. Natriumchloridlösung gefügt und tüchtig durchgeschüttelt. Die obere (ölige) Schicht hebt man ab, die wässerige Schicht schüttelt man zweimal mit je 250 ccm Äther aus. Die erhaltene ätherische Lösung, zusammen mit der vorher abgetrennten öligen Flüssigkeit wird mit 150 ccm einer 10proz. Natriumthiosulfatlösung, dann mit 150 ccm einer 10proz. Sodalösung gewaschen, hierauf getrocknet und destilliert. Ausbeute an Jodacetal: ca. 115 g (Sdp. 69—70° unter 8 mm Druck).

Zur Darstellung des erforderlichen Bromacetals dient folgende Vorschrift von W. H. Hartung und H. Adkins[1]). Man läßt 1 Mol. Brom im Laufe von 30—45 Minuten zu einer gut gerührten Mischung von 1 Mol. Diäthylacetal und 55 g gefälltem Calciumcarbonat zutropfen. Die Kühlung (mit Eiswasser) wird dabei so gehandhabt, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches auf etwa 10° steigt. Nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit bläst man Wasserdampf ein, bis die Salze sich gerade gelöst haben. Dann trennt man die ölige Schicht ab, wäscht sie mit Kaliumcarbonatlösung, bis sie säurefrei ist und trocknet sie 12 Stunden über Kalinmcarbonat. Die nunmehr ausgeführte fraktionierte Destillation ergibt etwa 70 g Bromacetal (Sdp. 167—170°). Zur Reindarstellung des noch etwas gefärbten Produktes wird die Flüssigkeit noch einmal destilliert, und zwar diesmal in gutem Vakuum. Dann wird sie 45 Minuten mit granuliertem Kaliumcarbonat geschüttelt und neuerdings destilliert. Sdp. 48—49° unter 3 mm Druck.

[1]) J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 2520.

Eigenschaften des Keten-diäthylacetals. Farblose Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 124—126° siedet. Mit Wasser bildet die Verbindung durch Additionsreaktion sehr rasch Essigsäureäthylester, mit Alkohol den Äthylester der Orthoessigsäure. Beim Erhitzen erleidet das Ketenacetal allmählich Polymerisation.

Kohlensuboxyd, OC=C=CO

I. Darstellung von reinem Kohlensuboxyd

Die Darstellung von Kohlensuboxyd geschieht nach Diels und Meyerheim[1]) zweckmäßig in folgender Weise:

20 g reine und möglichst fein gepulverte Malonsäure werden mit 200 g Phosphorpentoxyd in eine größere, absolut trockene Pulverflasche

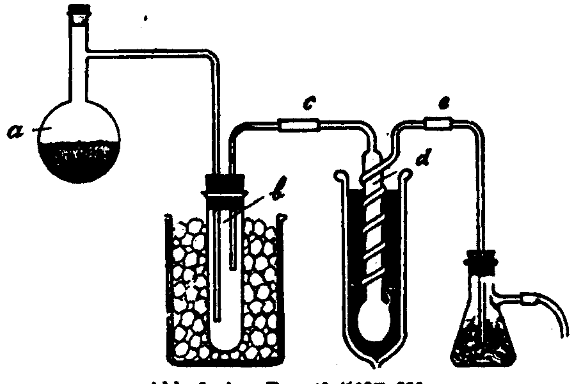


Abb. 6. Aus Ber. 40 (1907) 359

gebracht und durch längeres, kräftiges Schütteln innig miteinander gemischt. Hierauf füllt man die Mischung so schnell als möglich durch einen weiten Metalltrichter in den Kolben a (s. Abb. 6) ein, den man sofort mit einem gut passenden Gummistopfen verschließt. Hierauf wird die Vorlage b durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, die Vorlage d durch flüssige Luft abgekühlt und der gesamte Apparat auf etwa 0,1 bis 0,2 mm Druck evakuiert. Sobald dieses Vakuum erreicht ist, taucht man den Kolben a in ein vorher auf 140—150° angeheiztes Ölbad, dessen Temperatur man während der Dauer des Versuches auf dieser Höhe hält. Die Reaktionsmasse färbt sich vom Rande aus hellgelb, wird allmählich dunkler und nimmt schließlich eine tiefbraune Farbe an, wobei deutlich eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach Beendigung der letzteren — nach etwa $^3/_4$ Stunden — unterbricht man den Versuch und trennt die Vorlage d von dem Apparat. Den Gummi-

[1]) Ber. 40 (1907) 355; s. auch Ber. 50 (1917) 498, 753.

schlauch c verschließt man durch einen Quetschhahn und verbindet das offene Ende der Vorlage bei e mit einem langen, in der Mitte zu einer Kugel erweiterten U-Rohr, das in eine Kältemischung aus Alkohol und flüssiger Luft eintaucht.

Die Vorlage d enthält eine große Menge einer festen, weißen Masse, die aus festem Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd besteht. Es ist zweckmäßig, die Verflüchtigung der Kohlensäure möglichst langsam zu bewirken, da sonst viel Kohlensuboxyd unkondensiert mit fortgerissen wird. Am besten ist es, die Vorlage d, solange noch feste Kohlensäure in ihr vorhanden ist, in ein leeres Weinholdsches Gefäß einzutauchen. Die Entfernung der Kohlensäure dauert dann allerdings mehrere Stunden, doch ist die Ausbeute an Kohlensuboxyd erheblich besser.

Sobald sich in der Vorlage nur noch Flüssigkeit befindet, entfernt man das Weinholdsche Gefäß und läßt das Kohlensuboxyd bei gewöhnlicher Temperatur in die gekühlte Vorlage absieden.

Die Ausbeute beträgt 1.45 g (12% der Theorie).

So dargestellt, ist die Substanz durch eine kleine Quantität gelöster Kohlensäure verunreinigt, die für viele Versuche kaum in Betracht kommen dürfte. Indessen bereitet es keine Schwierigkeit, das Kohlensuboxyd völlig davon zu befreien, indem man das Produkt noch ein- bis zweimal destilliert, hierbei die erste Portion des Destillates verwirft und die Kondensation durch eine Kältemischung von —20° (Eis und Kochsalz) bewirkt.

II. Darstellung von Kohlensuboxydlösungen

Ätherische Lösungen von Kohlensuboxyd werden nach Staudinger und Bereza[1]) in einfacher Weise aus Dibrommalonylchlorid dargestellt. In einem Literkolben wird zu 20 g Zinkspänen eine Lösung von 30 g Dibrommalonylchlorid (s. dort) in 300 ccm absolutem Äther durch einen Tropftrichter so rasch zulaufen gelassen, daß die Flüssigkeit ständig heftig siedet. Die mit dem Äther entweichenden Suboxyddämpfe werden durch einen Kühler kondensiert und in mit Kältemischung gekühlten Vorlagen aufgefangen.

Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Kohlenstoffsuboxyd ist ein farbloses, sehr giftiges Gas von außerordentlich unangenehmem, stechendem Geruch. Verdichtet sich bei 7° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei —111,3° zu weißen Kristallen erstarrt. Die Verbindung ist sehr unbeständig. Reines flüssiges Kohlensuboxyd wird bei Zimmertemperatur nach ein-

[1]) Ber. 41 (1908) 4961; Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

bis zweitägigem Stehen polymerisiert unter Bildung rotbrauner amorpher Massen, die sich beim Erhitzen zum Teil in Kohlensuboxyd zurückverwandeln. In konz. Lösung erleidet der Körper einen ähnlichen Polymerisationsprozeß jedoch in diesem Fall viel langsamer.

l-Xylose,

CHO
·
HCOH
·
HOCH
·
HCOH
·
CH_2OH

Holzzucker

Xylose kann nach folgendem Verfahren von Haas und Tollens[1]) erhalten werden:

Man zerkleinert die inneren harten Schalen von einigen Kokosnüssen grob und trocknet sie scharf, um sie nachher besser pulvern zu können. Durch Stoßen im eisernen Mörser und durch Mahlen verwandelt man sie in ein möglichst feines Pulver. 110 g hiervon werden eine Zeitlang in der Kälte erst mit verdünnter Salzsäure und nachher mit verdünntem Ammoniak digeriert, dann auf einer Saugplatte abfiltriert und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis dasselbe farblos abläuft. Darauf wird die Masse getrocknet und im Rückfluß-Extraktionsapparat mit Alkohol, zuletzt mit Äther extrahiert. Hiebei geht wenig in den Alkohol und Äther über. Das so gereinigte Pulver wird getrocknet und dann der Hydrolyse unterworfen.

Zu diesem Zweck wird das Pulver mit 1 Liter 4proz. Schwefelsäure erst 4 Stunden in einem Kolben mit Steigrohr im kochenden Wasserbade, und zuletzt 1 Stunde lang über freier Flamme in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren erhitzt. Hierauf wird von dem ungelöst gebliebenen Teil abfiltriert und das Filtrat mit kohlensaurem Kalk in der Hitze neutralisiert. Nach erneuter Filtration wird eingedampft, der Sirup wiederholt mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung wieder eingedampft (wobei deutlicher Vanillegeruch auftritt). Schon während des Verdunstens scheiden sich Kristalle ab, und der Rückstand erstarrt beim Erkalten kristallinisch.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt (8 g) mit Alkohol und Tierkohle behandelt, worauf man die Verbindung in schönen weißen Nadeln erhält.

---

[1]) Ann. 286 (1895) 303.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 144—145°. 100 Teile Wasser lösen bei 20,3° 117 Teile Xylose. Die Lösung ist rechtsdrehend.

l-Arabinose,

CHO
·
HCOH
·
HOCH
·
HOCH
·
CH_2OH

Man bringt nach Kiliani und Köhler[1]) 3 Teile 2proz. Schwefelsäure in geräumige Jenaer Kolben, fügt hierzu 1 Teil fein gemahlenen Kirschgummi, schüttelt um und läßt behufs gleichmäßigen Aufweichens über Nacht stehen. Dann werden die Kolben in kochendem Wasser 10 Stunden erhitzt; zur Erzielung homogener Mischung genügt es, wenn nach 2—3stündigem Erhitzen die Kolben einmal umgeschüttelt werden. Schließlich wird die entstandene Lösung in große tarierte Schalen gegossen und unter kräftigem Umrühren mit heiß gesättigtem Barytwasser versetzt, bis sie nur ganz schwach sauer reagiert und keine Schwefelsäure mehr enthält. Dann verdampft man ohne vorherige Filtration auf dem Wasserbade bis zum doppelten Gewicht des verwendeten Gummis, rührt die noch warme konz. Mischung direkt in den Schalen mit 1,5 Teilen (bezogen auf den Gummi) 95proz. Alkohol kräftig durch und läßt unter Schutz vor Verdunstung 12—24 Stunden stehen. Nun wird die klar gewordene Lösung von dem gummiartigen Rückstand abgegossen und durch Verdampfung im Vakuum genügend konzentriert. Nach völligem Erkalten erstarrt in kurzer Zeit die ganze Masse zum Kristallbrei, der nach dem Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen mit Alkohol vom spez. Gew. 0,82—0,825 direkt ein völlig weißes Präparat liefert, dessen Menge sich auf ca. 10% des angewandten Kirschgummis beläuft. Die Mutterlauge sowohl als auch der durch Alkohol ausgefällte Gummi enthalten aber noch beträchtliche Mengen des Zuckers. Aus dem Gummi werden nochmals nahezu 5% Zucker dadurch gewonnen, daß der Gummi durch Zusatz von 6—7% seines Gewichtes an Wasser und Erwärmen wieder in Sirup verwandelt wird und dieser durch eine zweite Behandlung mit Alkohol in der oben geschilderten Weise extrahiert wird. Die Mutterlaugen werden konzentriert und liefern noch eine Kristallisation, nach deren Beseitigung sie dann zum dünnen Sirup verdampft und durch Schütteln mit Alkohol

[1]) Ber. 37 (1904) 1210.

von den noch gelösten gummiartigen Bestandteilen zum größten Teil befreit werden. Beim Einengen der alkoholischen Lösung erhält man die darin noch erhaltene Arabinose.

Gesamtausbeute: ca. 21% des angewendeten Kirschgummis.

Zur Reinigung kleinerer Mengen von roher l-Arabinose bedient man sich zweckmäßig folgender Methode: 1 Teil Zucker wird in 0,4 Teilen Wasser auf dem Wasserbade gelöst; darauf werden 3 Teile heißen 95proz. Alkohols zugesetzt. Wenn nötig, wird die klare Lösung mit Blutkohle aufgekocht und heiß filtriert. Beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich der Zucker in schneeweißen Kristallkrusten aus.

Das Umkristallisieren größerer Mengen geschieht leicht in folgender Weise: der Rohzucker wird in einer Schale mit $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser versetzt und auf dem Wasserbade zum Schmelzen gebracht. Den Sirup läßt man unter Umrühren erkalten und zur Vollendung der Kristallisation 24 Stunden (besser 2 Tage) stehen. Hierauf zerdrückt man die Kristallmasse gut, nutscht soweit als möglich ab, bringt die Kristalle in eine tarierte Reibschale und verreibt sie mit $^1/_3$ ihres Gewichtes mit 85proz. Alkohol. Durch abermaliges Abnutschen und Nachwaschen mit 90proz. Alkohol wird die Arabinose völlig weiß und rein erhalten.

Eigenschaften: Glänzende Prismen vom Schmp. 160°. Löslich in 2,18 Teilen Wasser von 0°, 1,685 Teilen von 10°, in 238,3 Teilen 90proz. Alkohol von 9°. Für die wässerige, 10proz. Lösung bei $t = 18°$ ist $[\alpha]_D = + 104,4°$.

α-d-Glucose,

CHO
·
HCOH
·
HOCH
·
HCOH
·
HCOH
·
CH_2OH

Dextrose, Traubenzucker

Die Darstellung von kristallisiertem Traubenzucker gelingt leicht nach folgender Methode von Soxhlet[1]):

Man bereitet sich zunächst eine geringe Menge von wasserfreiem Traubenzucker, die dazu bestimmt ist, bei der Darstellung einer größeren Menge die Kristallisation rasch einzuleiten. Zu diesem Zweck

[1]) J. prakt. Chem. (2) 21 (1880) 244.

versetzt man 500 ccm 90proz. Alkohol mit 20 ccm rauchender Salzsäure, erwärmt das Gemisch im Wasserbade auf 45° und trägt in 4—5 Portionen 160 g gepulverten reinen Rohrzucker ein. In 2 Stunden ist bei fleißigem Rühren der eingetragene Rohrzucker gelöst und in Invertzucker verwandelt. Nach 6—8 Tage langem Stehen zeigen sich die ersten Traubenzuckerkristalle; sobald dies der Fall ist, schüttelt man täglich mehrmals kräftig um und erreicht dadurch, daß sich nach weiteren 1—2 Tagen eine ansehnliche Menge feinpulveriger Traubenzucker aus der nunmehr schwach gelb gewordenen Flüssigkeit ausscheidet. Die von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennte Kristallmasse (etwa 10 g) dient zum Einleiten der Kristallisation der Hauptmasse.

Man erwärmt nun im Wasserbade in einem großen Glaszylinder ein Gemisch von 12 Liter 90proz. Alkohol und 480 ccm rauchender Salzsäure auf 45° und trägt unter fleißigem Umrühren 4 kg gepulverten Rohrzucker (Raffinade oder Stampfmelis) in mehreren Portionen ein; die Temperatur soll während der ganzen Operation nicht viel über 50° steigen. Nach 2 Stunden ist der Rohrzucker gelöst und invertiert, die erhaltene Lösung fast farblos. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, trägt man den früher bereiteten kristallisierten Traubenzucker in die Lösung ein und rührt dieselbe so oft als möglich kräftig durch. Die Ausscheidung des Traubenzuckers in Form eines weißen feinen Kristallmehles beginnt schon nach einigen Stunden, und nach 12 Stunden sind etwa 70—80% der gewinnbaren Menge auskristallisiert. Nach weiteren 24 Stunden saugt man die Kristallmasse ab und wäscht so lange mit 90proz. Alkohol, bis eine Probe des Zuckers in konz. Lösung keine Chlorreaktion mehr zeigt, verdrängt schließlich den verdünnten Alkohol durch absoluten und trocknet den Zucker bei gelinder Wärme.

Der so erhaltene Traubenzucker ist noch nicht völlig rein. Zur Reinigung wird er umkristallisiert, was nach Otto[1]) am einfachsten mit absolutem Alkohol geschieht. Man kocht den Zucker 5—10 Minuten lang am Rückflußkühler mit etwas weniger absolutem Alkohol, als zur vollständigen Auflösung nötig ist, filtriert die Flüssigkeit durch einen heißen Kochtrichter in einen Kolben, der mit einem Kork verschlossen und sofort mit fließendem, kalten Wasser gekühlt wird. Schon nach einigen Minuten fängt dann in den meisten Fällen der Traubenzucker ohne vorübergehende Sirupbildung an, sich abzuscheiden. Man stellt den Kolben dann an einen kühlen Ort, wo die Kristallisation innerhalb ca. 24 Stunden vor sich geht. Der ausgeschiedene Zucker wird mit einem Glasstab von den Wandungen losgelöst, auf einem Saugtrichter mit etwas absolutem Alkohol ausgewaschen und dann zuerst über konz.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) 26 (1882) 92.

Schwefelsäure im Vakuum, hierauf kurze Zeit im Luftbade bei einer Temperatur getrocknet, die man allmählich von 50° auf 100° steigert.

Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 146—147° und vom spez. Gew. 1,54—1,57. Nur halb so süß als Rohrzucker. Stark rechtsdrehend; enthalten 100 g Lösung p Gramm wasserfreie Glucose, so ist bei 17,0° $[\alpha]_D = 52{,}50^0 + 0{,}018796\ p + 0{,}00051683\ p^2$. 100 Teile Wasser von 17,5° lösen 81,68 Teile wasserfreie Glucose.

100 Teile Alkohol vom spez. Gew.	0,837	0,880	0,910	0,950
lösen bei 17,5°	1,94	8,10	16,0	32,5 Teile
„ „ Siedehitze	21,7	136,7 Teile		wasserfreie Glucose

Spez. Gew. bei 17,5°, wenn 100 ccm Lösung g Gramme wasserfreier Glucose enthalten:

g	spez. Gew.	g	spez. Gew.
1	1,00375	35	1,1310
5	1,0192	40	1,1494
10	1,0381	45	1,1680
15	1,0571	50	1,1863
20	1,0762	55	1,2040
25	1,0946	60	1,2218
30	1,1130		

β-Pentaacetylglucose, $C_6H_7O(O \cdot C_2H_3O)_5$

β-d-Glucose-pentaacetat

200 g fein gepulverter kristallinischer wasserfreier Traubenzucker werden nach E. Fischer[1]) mit 100 g wasserfreiem zerriebenen Natriumacetat gemischt und in einem Kolben von 3 Liter mit 1000 g Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbade unter häufigem Schütteln erhitzt, so daß nach etwa 30 Minuten eine klare Lösung entstanden ist. Man erwärmt noch weitere 2 Stunden auf dem Dampfbade und gießt dann die Flüssigkeit in dünnem Strahl unter Rühren in 4 Liter Eiswasser. Die hierbei ausfallende Kristallmasse wird möglichst sorgfältig zerstampft, nach einigen Stunden abgesaugt, von neuem mit Wasser verrieben und noch mehrere Stunden aufbewahrt, bis das Essigsäureanhydrid fast vollständig zerstört ist. Schließlich wird wieder abgesaugt, scharf gepreßt und einmal aus etwa 1 Liter heißem 96proz. Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 130—131°. Löslich in

[1]) Ber. 49 (1916) 584.

etwa 1175 Teilen Wasser von 18,5°, in etwa 121,7 Teilen absolutem Alkohol von 19°, sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Petroläther. Die Verbindung wandelt sieh beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid in das α-Pentaacetat um[1]).

α-Acetobromglucose, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_4Br$

Als Ausgangsmaterial der Acetobromglucose benützt man die Pentaacetylgluoose. Zur Umwandlung dieser werden nach E. Fischer[2]) 150 g derselben fein gepulvert mit 300 g der käuflichen Eisessig-Bromwasserstofflösung, die bei 0° gesättigt ist, übergossen, durch kräftiges Schütteln gelöst und 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Man verdünnt dann mit 600 ccm Chloroform und gießt unter Umrühren in 2 Liter Eiswasser. Die Chloroformschicht wird abgehoben, die wässerige Lösung nochmals mit 150 ccm Chloroform ausgezogen und die vereinigte Chloroformschicht mit 1 Liter Wasser gewaschen.

Nachdem die abermals abgehobene Chloroformlösung durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium bis zur völligen Klärung getrocknet ist, wird sie unter vermindertem Druck stark eingeengt. Versetzt man die konz. Lösung allmählich mit Petroläther, so scheidet sich die Acetobromglucose in langen Nadeln ab. Sie wird scharf abgesaugt und mit 75 ccm Amylalkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbade möglichst rasch gelöst. Beim raschen Erkalten kristallisieren ganz farblose Nadeln aus. Dieselben werden dann nach dem Abkühlen in Eis scharf abgesaugt, vorsichtig mit Petroläther angeschlemmt, wieder scharf abgesaugt und über Natronkalk im Vaknumexsikkator aufbewahrt.

Ausbeute 76% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, welche kaum löslich sind in Wasser, schwer in kaltem Ligroin. Von Aceton, Chloroform, Äther, Essigester und Benzol werden sie leicht aufgenommen. 1 g bedarf 20 ccm absoluten Alkohol zum Lösen bei Zimmertemperatur; in Methylalkohol löst sich Acetobromglucose leichter. Schmp. 88—89°.

Die Verbindung ist stark rechtsdrehend, Fehlingsche Lösung wird beim Kochen sehr stark reduziert.

---

1) Ber. 22 (1889) 1467.

2) Ber. 49 (1916) 585.

d-Fructose,

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ HOCH \\ \cdot \\ HCOH \\ \cdot \\ HCOH \\ \cdot \\ CH_2OH \end{array}$$

Fruchtzucker, Lävulose

Fructose läßt sich durch Verzuckerung von Inulin erhalten. Man verwendet dabei nach Wohl[1]) nur sehr geringe Säuremengen, und zwar an für die Umwandlung von ganz reinem, aschefreiem Inulin nur 0,01% des Gewichtes des Zuckers; für Inulin bis 0,2% Aschengehalt etwa die Hälfte, für Inulin von 0,2—0,4% Aschengehalt $^4/_{10}$ des Gewichtes der Asche. Wenn der Aschengehalt des käuflichen Inulins nicht höher ist als 0,4%, so ist eine Reinigung des Produktes für die Darstellung von Fructose überflüssig.

In einem Erlenmeyerschen Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt werden 50 ccm Wasser und die nach obigen Angaben auf den Aschengehalt berechnete Menge Normalsalzsäure (z. B. für 0,26% Asche 5 ccm Normalsalzsäure) gebracht und 200 g käuflichen Inulins eingeschüttet. (Es empfiehlt sich nicht, Wasser und Säure auf das bereits im Kolben befindliche Inulin zu gießen, da die geringe Flüssigkeitsmenge nicht hinreicht, das Inulin vollständig zu benetzen, so daß das am Boden liegende Inulin sehr fest anbackt.) Unter öfterem Umrühren wird die Masse in dem durch einen Kork leicht verschlossenen Kolben in siedendem Wasser erhitzt, wobei sie erweicht und sich schnell in einen dünnflüssigen Sirup verwandelt. Nach etwa halbstündiger Digestion, vom Beginn des Erweichens der ganzen Masse an gerechnet, ist die hydrolytische Spaltung bis zum Optimum vorgeschritten, und die weitere Einwirkung der Säure wird durch Einrühren von etwas überschüssigem Calciumcarbonat beendet.

Der kaum gefärbte Sirup, in dem evtl. noch einige wenige Klümpchen unverzuckertes Inulin schwimmen, wird in 1 Liter angewärmten absoluten Alkohol gegossen, die Lösung mit einer Messerspitze Blutkohle versetzt, nach 12stündigem Stehen von der geringen Menge abgeschiedenen Sirups abgegossen und filtriert. Dann wird im Vakuum bis zu dicker Sirupkonsistenz eingedampft. Nach dem Einrühren einiger

[1]) Ber. 23 (1890). 2108.

Fruchtzuckerkriställchen läßt man im Vakuum über Schwefelsäure stehen. Die Masse erstarrt dann und verwandelt sich in 2—3 Tagen in ein rein weißes, körniges Produkt.

Man löst die erstarrte Masse (oder den Sirup) nun in der 3—4fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols und gießt nach 12stündigem Stehen die Lösung ab. Beim Eintragen einiger Fruchtzuckerkriställchen in die klare Lösung und Reiben mit einem Glasstab beginnt sofort die Kristallisation, und nach 24 Stunden hat sich $^1/_3$, nach weiteren 3 Tagen noch $^1/_6$ des angewandten Sirups an völlig reiner, wasserfreier Fructose abgeschieden; weitere Mengen lassen sich durch Eindampfen der farblosen Mutterlaugen bei gelinder Wärme erhalten.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 95°. In Wasser etwas schwerer löslich als Glucose. In Alkohol leichter löslich als Glucose. Schmeckt ebenso süß wie Rohrzucker. Der Zucker ist linksdrehend und zeigt nach Ablauf der Mutarotation $[\alpha]_D = -92{,}3°$.

Saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$

Rohrzucker, Rübenzucker

Rohrzucker wird in vollkommen reiner Form großtechnisch dargestellt.

Eigenschaften: Große, monokline Prismen, die bei 15° in $^1/_3$ Teil Wasser löslich sind. Schwer löslich in Alkohol. Schmilzt bei 160° und erstarrt zu einer glasartigen Masse, die allmählich wieder kristallinisch wird. Auf 190—200° erhitzt, geht er über in Karamel, eine braune, nicht mehr kristallisationsfähige Masse. Spezifisches Drehungsvermögen des Rohrzuckers: $[\alpha]^{20}_D = +66{,}5°$.

Um Zucker zu pulvern, erwärmt man den Zucker zunächst auf 60—70° und zerreibt ihn alsdann in einem erwärmten Mörser.

Prüfung[1])

Der Zucker muß sich ohne Hinterlassung eines Rückstandes in 0,5 Teilen Wasser zu einem farb- und geruchlosen, rein süß schmeckenden Sirup lösen. Farbstoffe, welche dem Zucker sehr häufig zugesetzt sind, bilden beim Stehen der Lösung Bodensätze. Mit Alkohol muß sich der Sirup in jedem Verhältnis klar mischen.

Die wässerige Lösung muß vollkommen neutral reagieren.

Die 5proz. Lösung darf weder mit Ammoniumoxalat (Calciumsalze), noch mit Silbernitrat (Chloride), noch mit Bariumnitrat eine mehr als opalisierende Trübung geben.

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II.

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$

Malzzucker

Zur Darstellung von reiner Maltose verfährt man nach Soxhlet[1]) wie folgt:

2 kg Kartoffelstärke werden mit 9 Liter Wasser kalt angerührt und im Wasserbade verkleistert. Nachdem der Kleister auf 60—65° abgekühlt ist, rührt man einen bei 40° bereiteten Aufguß von 120—140 g lufttrockenem Malz in den Kleister ein und erhält eine Stunde auf der angegebenen Temperatur; hierauf erhöht man letztere bis zum Kochen, filtriert heiß und dampft in flachen Schalen bis zur Sirupdicke ab. Diesen Sirup kocht man portionsweise mehrere Male mit 90proz. Alkohol aus. Nachdem man eine Portion ein- oder zweimal mit 90proz. Weingeist ausgekocht hat, extrahiert man dieselbe mit absolutem Alkohol, um eine kleine Probe eines reinen und schnell kristallisierenden Extraktes zu bekommen. Dieses letzte Extrakt wird zur dünnen Sirupdicke eingedampft und in dünner Schicht der Kristallisation überlassen. Die Kristallisation tritt gewöhnlich nach einigen Tagen ein. Die so erhaltene braune Kristallmasse dient dazu, die später zu erhaltenden Sirupe zum Kristallisieren zu bringen.

Die mit 90proz. Alkohol erhaltenen Auszüge werden, nachdem der Alkohol zum größten Teil abdestilliert ist, zum dicken Sirup verdampft, worauf man durch Zusatz einiger Kriställchen animpft. Nach 3 bis 5 Tagen ist der dunkelbraune Sirup zu einer steifen Kristallmasse erstarrt. Man verreibt die Kristallmasse zur Beseitigung des noch anhaftenden Sirups mit Methylalkohol zu einem dünnen Brei, bringt denselben auf eine Nutsche und wäscht naeh dem Absaugen einmal mit Methylalkohol nach, worauf die Kristallmasse hellgelb geworden ist. Der Waschprozeß mit Methylalkohol wird einmal wiederholt, worauf man mittels 80proz. Alkohol unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln umkristallisiert. Je 100 g möglichst trocken gepreßter Maltose werden mit 30 ccm Wasser im Wasserbade gelöst; hierauf wird mit 260 ccm 90proz. Alkohol versetzt, zum Sieden erhitzt und filtriert. Die Lösung darf beim Erkalten keinen Sirup ausscheiden und muß klar bleiben. Rührt man in die Lösung etwas kristallisierte Masse (einen zurückbehaltenen Rest) ein, so beginnt die Kristallbildung sehr rasch und nach öfterem Umschütteln ist die ganze Flüssigkeit in einigen Stunden zu einem dicken Kristallbrei erstarrt.

Zur weiteren Reinigung kristallisiert man zweckmäßig aus Methylalkohol um. Man erhitzt 100 g lufttrockene Maltose mit 24 ccm Wasser über freiem Feuer, bis alles zum Sirup gelöst ist, fügt 600 ccm

[1]) J. prakt. Chem. (2) 21 (1880) 276.

Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtriert. Die Kristallisation erfolgt nach einigen Stunden und geht beim Schütteln rasch vor sich.

Eigenschaften: Feine Nadeln, die ihr Kristallwasser bei 100° verlieren. Die entwässerte Maltose ist äußerst hygroskopisch. Stark rechtsdrehend; $[\alpha]_D = + 129°$ (nach Ablauf der Mutarotation).

Spez. Gew. wässeriger Maltoselösungen bei 17,5° (a = Anzahl Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung):

a	spez. Gew.	a	spez. Gew.	a	spez. Gew.
1	1,00393	15	1,05827	30	1,1155
5	1,01953	20	1,0774	35	1,1344
10	1,03900	25	1,0965	40	1,1532

Laktose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$

Milchzucker

Milchzucker wird im großen als Nebenprodukt der Käsefabrikation gewonnen.

Zu seiner Darstellung dampft man klare Molken im Vakuum bis zur Kristallisation ein und zentrifugiert das Kristallmehl unter Waschen mit kaltem Wasser. Dann löst man das Rohprodukt in siedendem Wasser, entfärbt mit Tierkohle und läßt zur Kristallisation stehen.

Eigenschaften: Weiße, harte, rhombische Prismen, löslich bei 15° in 7 Teilen, bei 100° in 1,2 Teilen Wasser zu einer schwach süß schmeckenden, nicht sirupartigen Flüssigkeit. Unlöslich in Alkohol und Äther. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 52,5°$.

Prüfung[1]).

Dieselbe erstreckt sich auf einen Gehalt von Dextrin oder Rohrzucker und beruht darauf, daß Milchzucker in Weingeist von 60% nahezu unlöslich ist, während Rohrzucker sich in demselben reichlich löst. Man läßt 1 g Milchzucker unter bisweiligem Umschütteln eine halbe Stunde mit 10 ccm verdünntem Weingeist in Berührung, alsdann filtriert man ab und versetzt das Filtrat mit einem gleichen Volumen absolutem Alkohol. Eine hierdurch eintretende Trübung zeigt Rohrzucker oder Dextrin an. Bleibt die Flüssigkeit klar, so wird der Verdampfungsrückstand bestimmt. Bei reinem Milchzucker beträgt derselbe seiner geringen Löslichkeit wegen nicht mehr als 0,03 g. Ist der Verdampfungsrückstand erheblicher, so ist die Anwesenheit von Rohrzucker wahrscheinlich.

---

[1]) Kommentar z. Deutsch. Arzneibuch, 5. Ausgabe (1910) II.

Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_n$

Da Stärke in großem Maßstab von der Technik fabriziert wird, ist ihre Gewinnung im kleinen nicht lohnend.

Lösliche Stärke

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt nach Syniewski[1]) die Bildung löslicher Stärke, wenn 50 g Natriumsuperoxyd vorsichtig und portionenweise in 500 g Wasser, das gut gekühlt wird, eingetragen und diese Lösung mit 50 g Kartoffelstärke, mit 500 g Wasser angerührt, versetzt wird. Die hierbei entstehende Gallerte, die mit Glasbläschen durchsetzt ist, wird dann samt dem Kolben in kaltes Wasser gestellt und von Zeit zu Zeit gerührt. Nach einer Stunde gibt man zur Lösung eine genügende Menge Alkohol von etwa 95% hinzu, wodurch eine zähe, klebrige Masse gefällt und der Überschuß der Lauge entfernt wird. Diese Masse wird in kaltem Wasser gelöst, die Lösung abgekühlt und dann mit Essigsäure neutralisiert. Der aus neutraler Lösung gefällte Körper wird neuerdings in Wasser gelöst und unter Abkühlung angesäuert. Nach mehrmaliger Fällung mit Alkohol und Wiederauflösen erhält man zuletzt einen Körper, der nur Spuren von Asche enthält. Die wässerige Lösung des so erhaltenen Körpers läßt man einige Zeit stehen, wobei eine geringe Menge gelblicher Flocken entsteht. Aus dieser Lösung fällt man die Stärke wieder mit Alkohol, reibt mit Alkohol ab, sammelt auf einem Filter, wäscht mit wasserfreiem Äther vollkommen aus und trocknet zuletzt im erwärmten Vakuum.

Nach Lintner[2]) wird eine beliebige Quantität bester Kartoffelstärke mit 7,5proz. Salzsäure gemischt, so daß die Säure über der Stärke steht. Nach 7tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder 3tägigem Stehen bei 40° hat die Stärke ihre Fähigkeit, Kleister zu bilden, verloren. Die Struktur der Stärke ist aber — von vereinzelten kleinen Rissen abgesehen — unverändert geblieben. Man wäscht die Stärke durch Dekantieren mit kaltem Wasser aus, bis empfindliches Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr anzeigt, saugt das Wasser möglichst ab und trocknet die Stärke an der Luft. Man erhält so ein Präparat, das in heißem Wasser leicht löslich ist

Eigenschaften: Weißes, amorphes Pulver, das in heißem Wasser leicht und klar löslich ist. 2proz. Lösungen bleiben einige Tage klar oder schwach opalisierend, trüben sich aber dann. Konzentriertere Lösungen (10proz.) gestehen beim Erkalten zu einer salbenartigen Masse.

---

[1]) Ber. **30** (1897) 2415.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **34** (1886) 381.

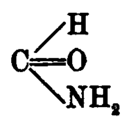
Octacetyl-cellobiose, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$

Cellobiose-octa-acetat

Nach Freudenberg[1]) trägt man 10 g lufttrockene Watte in ein in Kältemischung stehendes, unter starker Kühlung bereitetes Gemisch von 37 ccm Essigsäureanhydrid und 5,5 ccm konz. Schwefelsäure ein. Nachdem die Watte durchtränkt ist, bleibt die Masse 1 Stunde in der Kältemischung, dann 7 Stunden in Eis und schließlich 12 Stunden in Wasser von Zimmertemperatur stehen. Dann wird dieses entfernt. In den folgenden Tagen zerdrückt man die gallertartigen Klumpen gut und schüttelt, wenn nach 3—4 Tagen das Octacetat zu kristallisieren beginnt, häufig um. Nach insgesamt 13 Tagen wird unter starkem Rühren in 1 Liter Wasser eingetragen, scharf abgesaugt, in 50 ccm Methylalkohol aufgerührt und mit weiteren 50 ccm Methylalkohol in Portionen durchgearbeitet und gewaschen. Ausbeute 6,7 g. Zur Reinigung wird die Lösung des Acetats in Chloroform mit Fasertonerde geklärt, nach der Filtration stark eingeengt und heiß unter Rühren mit 30 ccm siedendem Methylalkohol versetzt. Es kristallisieren 5 g Octacetat vom Schmp. 222°. Nach Skraup[2]) steigt der Schmelzpunkt durch weiteres Umkristallisieren aus 95proz. Alkohol oder Essigester auf 227—228°.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom konstanten Schmp. 227 bis 228°, welche fast unlöslich sind in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in heißem Äther.

Formamid,



Ameisensäureamid

I. Aus Ameisensäure

Für die Darstellung von Formamid liefert folgende Vorschrift von Freer und Sherman[3]) gute Resultate:

Reine Ameisensäure wird mit konz. Ammoniak neutralisiert. Die entstandene halbfeste Masse gießt man in einen Destillierkolben und erhitzt sie etwa 2 Stunden auf eine von 100—180° allmählich steigende Temperatur. Die Dissoziation des Ammoniumformiates verhindert man, indem man einen mit Natronkalk und metallischem Natrium getrockneten Strom von Ammoniakgas ständig überleitet. Die Reaktion ist be-

[1]) Ber. 54 (1921) 767.

[2]) Monatsh. 22 (1901) 1011.

[3]) Am. J. of Science (4) 24 (1907) 173.

endet, wenn bei 180° kein Wasser mehr überdestilliert. Man läßt dann die Flüssigkeit unter einem Strom von Ammoniakgas erkalten und destilliert in einer Ammoniakatmosphäre bei $^1/_2$ mm Druck. Zwischen 85 und 95° geht reines Formamid über.

II. Aus Ameisensäureäthylester

Nach J. K. Phelps und C. D. Deming[1]) entsteht Formamid in theoretischer Ausbeute, wenn man 50 g gut gekühlten Ameisensäureäthylester mit 50 ccm gut gekühltem, wässerigem Ammoniak vereinigt, das Gemisch in der Kälte 6 Stunden stehen läßt und dann im Vakuum destilliert.

Wegen der Eigenschaft, begierig Wasser anzuziehen, muss die Verbindung unter sorgfältigem Ausschluß feuchter Luft aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Sehr hygroskopische farblose Flüssigkeit welche bei —1° zu einer Kristallmasse (Nadeln) erstarrt. Sdp. 85—95° (bei 0,5 mm Druck). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Mit Wasser, Alkohol in allen Mengenverhältnissen mischbar; fast unlöslich in Äther. In seiner wässerigen Lösung wird Formamid schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch hydrolysiert.

Acetamid,

$$H_3C \cdot C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow NH_2 \end{matrix}$$

Essigsäureamid

I. Aus Acetylchlorid und Ammoniak

Man läßt nach Aschau[2]) 50 g Acetylchlorid zu 200 g stark gekühltem, 28 proz. wässerigem Ammoniak fließen, verdunstet die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur und laugt den Rückstand zweimal mit absolutem Alkohol aus. Nach dem Abdestillieren des Alkohols steigt das Thermometer rasch über 200°. Das oberhalb 205° übergehende, erstarrende Destillat wird noch einmal destilliert.

Ausbeute: 20,5 g (ca. 70% der Theorie).

II. Aus Ammoniumacetat

1 kg Eisessig wird nach Keller[3]) unter Erwärmen mit trockenem Ammoniak gesättigt und das Reaktionsprodukt im Am-

[1]) Am. J. of Science (4) 24 (1907) 173.

[2]) Ber. 31 (1898) 2347.

[3]) J. prakt. Chem. (2) 31 (1895) 364.

moniakstrom destilliert. Oberhalb 190° gehen als erste Ausbeute etwa 460 g Acetamid über. Der Vorlauf wird noch einmal mit Ammoniak gesättigt; er liefert bei der Destillation eine zweite Ausbeute von 170 g. Durch Wiederholung der Operation erhält man noch eine dritte Ausbeute, so daß im ganzen etwa 740 g Acetamid gewonnen werden.

Eigenschaften: Hexagonale, in völlig reinem Zustand geruchlose Kristalle vom Schmp. 82—83°. Sdp. 222° (korr.); spez. Gew. 1,159. Leicht löslich in Wasser; zerfließlich.

Quecksilberacetamid,

$$\begin{matrix} H_3C \cdot CONH \\ H_3C \cdot CONH \end{matrix} > Hg$$

Man versetzt nach Markownikoff[1]) eine wässerige Lösung von Acetamid mit Quecksilberoxyd in geringem Überschuß und erwärmt die Flüssigkeit. Das Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Sechsseitige Prismen, welche bei ca. 195° schmelzen. Löslich in Wasser.

Acetbromamid,

$$H_3C \cdot C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N \begin{matrix} \nearrow H \\ \searrow Br \end{matrix} \end{matrix}$$

Acetbromamid erhält man in guter Ausbeute, wenn man nach Seliwanow[2]) Brom auf Quecksilberacetamid (s. dort) einwirken läßt. Man stellt molekulare Mengen von Brom und Quecksilberacetamid nebeneinander unter eine Glasglocke, bis das Brom verdampft und die Reaktion beendet ist. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung bei höchstens 60° verdunstet. Mit einiger Vorsicht läßt sich die Verbindung aus warmem Wasser umkristallisieren.

Eigenschaften: Rechtwinkelige, schöne Tafeln (beim Verdunsten der Lösung in wasserhaltigem Äther), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Im Vakuum bei 50° wird die Substanz schnell kristallwasserfrei. Die wasserhaltigen Kristalle schmelzen bei 70—80°, die wasserfreien bei 108°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich mit Salzsäure unter Bildung von Acetchloramid und Brom. Zersetzt sich auch beim Kochen mit Wasser.

---

[1]) Z. f. Chemie 1866, 534.

[2]) Ber. 26 (1893) 423.

Acetdibromamid,

$$H_3C \cdot C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N \begin{matrix} \nearrow Br \\ \searrow Br \end{matrix} \end{matrix}$$

Man versetzt nach einer von Hantzsch[1]) modifizierten Methode A. W. Hofmanns[2]) eine verdünnte, wässerige Lösung von Acetbromamid (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und fügt dann einen Überschuß von Sodalösung hinzu. Das Dibromamid scheidet sich dann sofort in fast reinem Zustand aus. Zur Reinigung wird die Verbindung aus warmem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 100°. Unzersetzt löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder bei längerem Stehen der wässerigen Lösung.

Diacetamid,

$$\begin{matrix} H_3C \cdot C{=}O \\ \quad\quad > NH \\ H_3C \cdot C{=}O \end{matrix}$$

Nach Hentschel[3]) werden 600 g Acetamid und 1250 g Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Hierauf destilliert man alles bis 125° Übergehende ab. Der Rückstand wird aus dem Ölbade im Vakuum rektifiziert und die unter 10 mm Druck bei ca. 108 bis 109° übergehende Hauptfraktion gesondert aufgefangen. Dieselbe liefert einen trockenen, weißen Kristallkuchen; dieser wird im etwa 10fachen Gewicht vollkommen reinen Äthers gelöst, worauf man durch Einleiten von Chlorwasserstoff das vorhandene Acetamid ausfällt. Von dem Niederschlag wird die überstehende klare Lösung dekantiert und der Rest an der Saugpumpe filtriert. Schon hiebei erstarrt die ätherische Lösung gewöhnlich durch die Abkühlung zu einem dicken Brei feiner, blendend weißer Nädelchen. Man kann die ganze Substanzmenge aus Äther auskristallisieren lassen, da die ätherische Lösung beim Kühlen mit Eis das Diacetamid ziemlich vollständig ausscheidet. Oder man entfernt den Äther auf dem Wasserbade. Auch in diesem Fall bleiben schöne, blendend weiße, lockere Kristallmassen im Rückstand — insgesamt etwa 300 g.

Das so erhaltene Produkt schmilzt bei 72—77° und läßt sich durch Vakuumdestillation nicht weiter reinigen. Durch wiederholtes Um-

---

1) Ber. 27 (1894) 1252.

2) Ber. 15 (1882) 413.

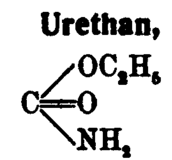
3) Ber. 23 (1890) 2395.

kristallisieren aus Äther verliert es den anfänglich anhaftenden crotonsäureähnlichen Geruch und schmilzt dann bei 77,5—78°.

Man kann die Reinigung vorteilhaft auch so ausführen, daß man das von Acetamid vollkommen befreite Rohprodukt mit ganz wenig Wasser übergießt und die Lösung auf dem Wasserbade mit etwas Bariumcarbonat so lange digeriert, bis die Feuchtigkeit nahezu entfernt ist. Der erkaltete Kuchen wird zerrieben, im Vakuum getrocknet und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers erhält man das Produkt rein. Ein Überschuß von Wasser ist bei dieser Reinigungsmethode zu vermeiden.

Eigenschaften: Nadelförmige, vollkommen luftbeständige Kristalle vom Schmp. 78°. Sdp. 222,5—223,5° Sehr leicht löslich in Wasser; in Äther und Ligroin viel leichter löslich als Acetamid. Zerfällt beim Kochen mit Wasser.

Urethan,



Carbaminsäureäthylester

Nach Folin[1]) löst man 5 g Kaliumcyanat in der gerade hinreichenden Menge warmen, 50proz. Alkohols und fügt die klare Lösung zu einer Lösung von überschüssigem Chlorwasserstoff in starkem Alkohol. Man läßt die Mischung einen Tag lang stehen, neutralisiert den Überschuß von Salzsäure mit Bariumcarbonat, filtriert ab und entfernt die Hauptmenge des Alkohols durch Abdestillieren. Den Rest läßt man bis zur Trockenheit im Vakuumexsikkator eindunsten. Der Rückstand wird mit Äther ausgezogen, die Lösung getrocknet und destilliert.

Ausbeute 3,3 g (60% der Theorie).

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 49—50°. Sdp. 180°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

Methylurethan,

$$C{=}O \;\; N{<}^{CH_3}_{H} \;\; OC_2H_5$$

Man lässt nach Schreiner[2]) eine konz. wässerige Lösung von Methylamin nach und nach in kleinen Mengen in Chlorameisensäure-

[1]) Am. Chem. J. 19 (1897) 341.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 21 (1880) 124.

äthylester einfließen. Es tritt anfangs eine sehr heftige Reaktion ein, die durch Kühlung gemäßigt werden muß. Sehr bald aber läßt die Heftigkeit der Einwirkung nach, und es scheiden sich unter schwacher Grünlichfärbung des Gemenges ölige Tropfen ans, welche sich mehr und mehr ansammeln und zuletzt eine vollständig gesonderte Schicht bilden, die obenauf schwimmt. Die untere Schicht ist eine wässerige Lösung von salzsaurem Methylamin, während die obere im wesentlichen aus Methylurethan besteht. Sie wird abgehoben und mehrmals rektifiziert.

Nach Pechmann[1]) liefert die erhaltene wässerige Schicht eine zweite, ebenso große Menge Urethan, wenn sie mit so viel Chlorameisensäureester, als vorher verarbeitet wurde, und hierauf allmählich und unter Schütteln so lange mit 25proz. Natronlauge versetzt wird, bis bleibende alkalische Reaktion eingetreten ist.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 170°. Reagiert neutral und riecht nicht unangenehm ätherisch. Wenig löslich in Wasser, mischbar mit Äther.

Carbaminsäurechlorid,

$$C{\diagup NH_2 \atop {=O \atop \diagdown Cl}}$$

Für die Darstellung von Carbaminsäurechlorid geben Gattermann und Schmidt[2]) folgende Vorschrift:

Man leitet in einem 200—300 ccm fassenden Fraktionierkolben über 20—30 g getrockneten Salmiak bei einer Temperatur von ca. 400° einen mäßig starken Strom von Phosgen. Die Erhitzung nimmt man in einem metallenen Luftbade vor, welches durch einen Deckel mit Einschnitt verschlossen ist. Um die Stärke des Phosgenstromes kontrollieren zu können, läßt man dieses Gas eine mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche passieren. Um Verstopfung des Apparates zu verhindern, muß die ganz nahe über der Kugel des Fraktionierkolbens angesetzte Ableitungsröhre möglichst weit sein und die Vorlage dicht über dem Luftbaddeckel an erstere angesetzt sein. Ferner darf die Operation nicht an einem zu hellen Ort ausgeführt werden; unter allen Umständen ist wenigstens das direkte Sonnenlicht vom Apparate fernzuhalten. Um eine Zersetzung des gebildeten Chlorides in der Vorlage durch eine zu hohe äußere Temperatur zu verhüten, empfiehlt es sich, die Vorlage durch Auflegen öfters zu erneuernder feuchter Tücher zu kühlen. Es destilliert unter den beschriebenen Arbeitsbedingungen eine farblose Flüssigkeit über.

---

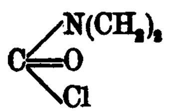
[1]) Ber. 28 (1895) 855.

[2]) Ann. 244 (1888) 30.

Die Ausbeute ist sehr abhängig von kleinen Zufälligkeiten. Man erhält im günstigsten Fall in der Stunde 10—12 g des Chlorides.

Eigenschaften: Äußerst heftig riechende Flüssigkeit, die zuweilen in langen Säulen vom Schmp. 50° kristallisiert. Siedet bei 61—62° unter partieller Zersetzung in Salzsäure und Cyamelid. Unter Abschluß von Feuchtigkeit hält sich die Substanz bei niedriger Temperatur längere Zeit unzersetzt; schon bei mittlerer Temperatur tritt rasche Zersetzung ein. Wird von Wasser stürmisch in Salmiak und Kohlensäure zersetzt; mit Alkohol entstehen Carbaminsäure- und Allophansäureester.

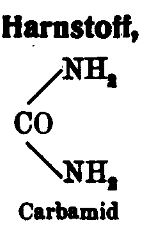
Dimethylcarbaminsäurechlorid,



Man leitet nach Michler und Escherich[1]) in trockenes Benzol unter guter Kühlung abwechselnd Phosgen und trockenes Dimethylamin bis zur Sättigung ein und wiederholt dies im Wechsel mehrmals. Dann wird das Benzol abdestilliert und der ölige Rückstand mit Eiswasser möglichst rasch gewaschen, sofort mit Chlorcalcium getrocknet und mehrmals destilliert.

Eigenschaften: Wasserklare Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, welche bei 165° unzersetzt siedet. Leicht löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Wird durch Wasser unter Kohlensäureentwicklung allmählich zersetzt.

Harnstoff,



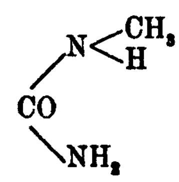
Carbamid

Harnstoff wird von der chemischen Industrie zu so billigem Preis geliefert, daß seine präparative Darstellung nicht lohnend ist.

Eigenschaften: Farblose, rhombische Prismen oder Nadeln vom Schmp. 132°. Spez. Gew. 1,323. Löslich im gleichen Gewicht kalten Wassers, außerordentlich leicht löslich in heißem Wasser. 100 Teile Methylalkohol lösen bei 19,5° 21,8 Teile Harnstoff, 100 Teile Äthylalkohol 5,06 Teile. Unlöslich in Chloroform, fast unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck; läßt sich aber im Vakuum fast unzersetzt sublimieren.

[1]) Ber. 12 (1879) 1163.

Methylharnstoff,



Man kocht nach A. W. Hofmann[1]) Methylacetylharnstoff (s. dort) mit konz. Salzsäure, in welcher die Verbindung sich leicht löst. Es entwickelt sich reichlich Essigsäure, und beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Sirup, welcher auf Zusatz von etwas konz. Salpetersäure alsbald den Methylharnstoff als schwer lösliches Nitrat ausscheidet. Behandelt man die wässerige Lösung dieses Nitrates mit Bariumcarbonat und scheidet das entstandene Bariumnitrat durch Ausziehen des eingetrockneten Gemenges mit absolutem Alkohol ab, so liefert das alkoholische Filtrat beim Verdampfen den Methylharnstoff in schönen Prismen, welche vollkommen rein sind.

Eigenschaften: Farblose Prismen, welche bei 101—102° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tetramethylharnstoff,

$$C{=}O \;\; \text{mit} \;\; N(CH_3)_2,\; N(CH_3)_2$$

Man löst nach Michler und Escherich[2]) Dimethylcarbaminsäurechlorid im gleichen Volumen wasserfreiem Benzol und leitet in die Lösung trockenes Dimethylamin ein. Unter starker Erwärmung scheidet sich Dimethylaminchlorhydrat aus. Nach dem Abfiltrieren des letzteren und Verdunsten des Benzols wird der ölige Rückstand destilliert. Durch mehrmaliges Rektifizieren erhält man die Verbindung als eine bei 175—177° siedende, wasserklare Flüssigkeit.

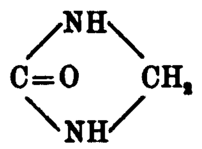
Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 175,5° (korr.) bei 766 mm Druck. Spez. Gew. 0,972 (bei 15°). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

---

[1]) Ber. 14 (1881) 2734.

[2]) Ber. 12 (1879) 1164.

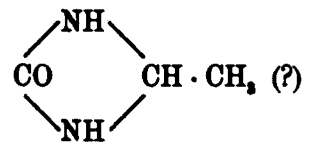
Methylenharnstoff,



Man löst nach Goldschmidt[1]) Harnstoff in verdünnter Salzsäure und versetzt mit einem Überschuß von Formaldehydlösung. Nach einer Stunde scheidet sich das Reaktionsprodukt als dicker, weißer, körniger Niederschlag aus. Derselbe wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

Eigenschaften: Weißes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver.

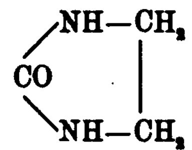
Äthylidenharnstoff,



Man löst nach Schiff[2]) Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volumen Alkohol und Acetaldehyd; die Lösung vollzieht sich sehr leicht und unter Temperaturerhöhung. Man erhält eine ziemlich dickflüssige Lösung, welche nach einigen Stunden beginnt, sich zu trüben und konzentrisch gruppierte Aggregate kleiner, nadeiförmiger Kristalle abzusetzen. Im Verlauf von 24 Stunden erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei. Man wäscht mit Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum.

Eigenschaften: Leichtes, weißes Pulver vom Schmp. 154°, das in Wasser und Äther kaum, in Alkohol nur wenig löslich ist. Zersetzt sich oberhalb 160° unter Entwicklung von Ammoniak.

Äthylenharnstoff,



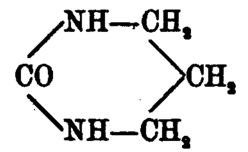
Die Verbindung entsteht nach E. Fischer und Koch[3]) bei 6stündigem Erhitzen von reinem Äthylendiamin (1 Mol.) und Kohlen-

[1]) Ber. 29 (1896) 2438.
[2]) Ann. 151 (1869) 206.
[3]) Ann. 232 (1886) 227.

säurediäthylester (1 Mol.) im geschlossenen Rohr auf 180°. Man erhält weiße Nadeln, die aus heißem Chloroform umkristallisiert und im Vakuum getrocknet werden.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 131°; leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther.

Trimethylenharnstoff,



Man erhitzt nach E. Fischer und Koch[1]) 74 Teile (1 Mol.) trockenes Trimethylendiamin mit 118 Teilen (1 Mol.) Kohlensäurediäthylester 6 Stunden im geschlossenen Rohr im Ölbade auf 180°. Beim Erkalten scheidet sich aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge von feinen weißen Nadeln aus. Dieselben werden abfiltriert und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Aus der ersten Mutterlauge erhält man durch Eindampfen eine weitere aber weniger reine Kristallisation derselben Verbindung.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 260°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Äther.

Acetylharnstoff,

$$C{=}O\begin{cases} N{<}^{H}_{CO\cdot CH_3} \\ NH_2 \end{cases}$$

Man erwärmt nach Moldenhauer[2]) molekulare Mengen von Harnstoff und Acetylchlorid am Rückflußkühler. Die Masse schmilzt zu einer zähen Flüssigkeit zusammen, die nach dem Erkalten erstarrt. Das Produkt wird mehrmals aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Mikroskopische Nädelchen, welche gegen 212° schmelzen. Löslich in 10 Teilen heißem Alkohol und in ca. 100 Teilen kaltem. In heißem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure.

---

[1]) Ann. 232 (1886) 224.

[2]) Ann. 94 (1855) 100.

N-Methyl-N'-acetyl-harnstoff,

$$C{=}O\begin{cases}NH{-}CH_3\\ NH{-}CO\cdot CH_3\end{cases}$$

Folgendes Verfahren von H. Odenwald[1]) liefert die Verbindung in guter Ausbeute: 59 g Acetamid (1 Mol.) werden in einem Becherglas von 4 Litern in 88 g Brom (0,55 Mol.) gelöst, wobei darauf zu achten ist, daß sich möglichst wenig Brom verflüchtigt. Dann läßt man eine etwa 20proz. Lösung von 56 g Caliumhydroxyd (1 Mol.) zufließen. Die rote Farbe verschwindet fast vollständig. Erhitzt man nun auf dem siedenden Wasserbad, so beobachtet man nach wenigen Minuten ein Aufbrausen, während die Lösung sich gelb färbt. Sie muß nun schwach sauer oder neutral, darf aber jedenfalls nicht alkalisch sein. Man erwärmt noch kurze Zeit und läßt dann erkalten. Die Kristallisation beginnt sofort und ist nach 24 Stunden beendigt. Man saugt dann ab und wäscht mit wenig Wasser aus. Aus der Mutterlauge kann man noch eine zweite und zuweilen eine dritte Kristallisation erhalten. Wenn die Kristalle bromfrei gewaschen sind, liegt ihr Schmelzpunkt meist ohne weitere Reinigung bei 178—180°.

Die Ausbeuten betragen ca. 40 g, d. i. 70% der berechneten.

Eigenschaften: Prismatische Kristalle (aus Wasser), welche bei 180° schmelzen. In kaltem Wasser mäßig, in heißem reichlich löslich. Die Verbindung zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

Hydantoinsäureäthylester,

$$CO\begin{cases}NH\cdot CH_2\cdot COOC_2H_5\\ NH_2\end{cases}$$

Nach Harries und Weiss[2]) vermischt man rasch molekulare Mengen salzsauren Glykokollesters und möglichst frisch nach Erdmann bereiteten reinen Kaliumcyanats (s. dort) in gesättigten wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur und rührt die Flüssigkeit heftig um, bis sich Kristalle abzuscheiden beginnen. Dann stellt man das Reaktionsgemisch in eine Kältemischung, worauf sich der Ester als kompakte Masse fest zusammenhaftender, weißer Kristallnadeln abscheidet. Das vorhandene Wasser hält das gebildete Chlorkalium fast vollständig in Lösung; man entfernt geringe Mengen, die mit dem Ester

[1]) Ann. 416 (1918) 228.
[2]) Ann. 327 (1903) 366.

zusammen ausgeschieden sind, indem man die auf Tontellern getrockneten Kristalle des letzteren aus absolutem Alkohol (etwa 4 Teilen) umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt etwa 90% der theoretischen.

Eigenschaften: Weiße, vieleckige Kristalle (aus Alkohol) oder derbe Nadeln (aus heißem Wasser) vom Schmp. 135°. Leicht löslich in heißem Wasser; unlöslich in Äther.

Semicarbazid,



Carbaminsäurehydrazid

Semicarbazid wird nach H. Biltz[1]) in Anlehnung an eine Vorschrift von J. Thiele und Stange[2]) zweckmäßig folgendermaßen dargestellt: Zu einer auf 50—60° erwärmten Lösung von 130 g Hydrazinsulfat, 54 g wasserfreiem Natriumcarbonat und 500 ccm Wasser fügt man eine Lösung von 86 g Kaliumcyanat in 500 ccm Wasser. Nach 24 Stunden wird die Lösung filtriert, mit 120 Aceton versetzt und unter öfterem Umschütteln bis zum nächsten Tag stehen gelassen. Die dann abgeschiedene Salzmasse wird abgesaugt, das Filtrat auf einem Wasserbad unter Umrühren zur Trockne gedampft und die gesamte Salzmasse in einem geeigneten Extraktionsapparat (z. B. Klausnitzer oder Soxhlet) mit Alkohol völlig extrahiert; dem Alkohol setzt man einige Kubikzentimeter Aceton zu. Das im Siedekolben des Extraktionsapparates ausgeschiedene Acetonsemicarbazon wird abfiltriert und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen (Schmp. 186—187°); der Rest der Acetonverbindung wird durch Einengen der Mutterlauge und Zusatz von etwas Äther erhalten. Ausbeute am Acetonsemicarbazon: etwa 80% der berechneten.

Die Überführung in das Semicarbazidchlorhydrat gelingt vollständig in folgender Weise: je 11,5 g Acetonsemicarbazon werden mit 10 ccm konz. Salzsäure schwach erwärmt, bis gerade Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken Brei farbloser Nädelchen. Man saugt ab und wäscht das Salz mit ganz wenig Alkohol und mit Äther.

Will man das Acetonsemicarbazon auf salpetersaures Semicarbazid verarbeiten, so kann das nach folgender Vorschrift Thieles geschehen: Je 10 g Acetonsemicarbazon werden in 15 ccm Salpetersäure

[1]) Ann. 339 (1905) 250.

[2]) Ann. 283 (1895) 19; 288 (1895) 312.

(spez. Gew. 1,4) unter Kühlung eingetragen, dann durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade völlig gelöst. Durch Ätherzusatz fällt das entstandene Nitrat des Semicarbazids als weißes Pulver aus.

Eigenschaften: Semicarbazid-chlorhydrat bildet große Prismen, die bei 173° unter Zersetzung schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser (mit saurer Reaktion), unlöslich in Alkohol und Äther. Das Nitrat des Semicarbazids ist ein weißes, in Wasser sehr lösliches Kristallpulver, welches aus Wasser in wasserhaltigen Prismen, aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, wasserfrei vom Schmp. 123° (schmilzt unter Zersetzung) kristallisiert.

Thiosemicarbazid,



50 g Hydrazinsulfat (1 Mol.) werden nach M. Freund und A. Schander[1]) mit 200 ccm Wasser übergossen, erwärmt und mit 27 g ($^1/_2$ Mol.) calziniertem Kaliumcarbonat versetzt. Unter Entweichen von Kohlensäure entsteht das in Wasser leicht lösliche neutrale Hydrazinsulfat und schwefelsaures Kalium. Man fügt dann 40 g (1 Mol.) Rhodankalium hinzu, kocht einige Minuten, setzt zur vollständigen Abscheidung des bereits in reichlicher Menge auskristallisierten Kaliumsulfates 200—300 ccm heißen Alkohol hinzu und saugt scharf ab. Das Filtrat, welches das gebildete rhodanwasserstoffsaure Hydrazin enthält, wird erst durch Erhitzen von Alkohol befreit und dann in offener Schale über freiem Feuer unter beständigem Rühren sehr heftig eingekocht, bis die sirupöse Masse stark Blasen zu werfen beginnt. Sollte die Zersetzung zu heftig werden, so kann man die Reaktion durch Zusatz von kaltem Wasser mäßigen. Beim Erkalten erstarrt die eingekochte Masse zu einem Brei von Kristallen des Thiosemicarbazides. Nachdem man etwas Wasser zugefügt hat, wird abgesaugt und das Filtrat, in welchem noch reichliche Mengen nicht umgesetzten Rhodanates vorhanden sind, wiederum zum Sirup eingekocht. Durch 5—6malige Wiederholung der Operation und jedesmalige Verarbeitung des Filtrates gelingt es, ca. 25 g rohen Thiosemicarbazides, d. h. 70% der theoretischen Ausbeute zu erhalten. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Wasser.

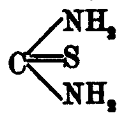
Eigenschaften[2]): Weiße, lange, derbe Nadeln, welche bei 181 bis 183° schmelzen.

---

[1]) Ber. 29 (1896) 2500.

[2]) Ber. 28 (1895) 946.

Sulfoharnstoff,

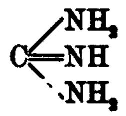


Thioharnstoff; Sulfocarbamid

Man erhitzt nach Claus [1]) Rhodanammonium in einer emaillierten Eisenschale über freier Flamme, bis der entstehende Schaum kleinblasig nnd gelbgefärbt ist und eine lebhafte Entwicklung von Ammoniak-, Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdämpfen eintritt. Man unterbricht dann das Erhitzen und gießt, um schnelle Abkühlung zu erzielen, in die noch schmelzend heiße Masse kaltes Wasser nach und nach ein, bis dabei kein Aufschäumen mehr erfolgt. Um das noch vorhandene Rhodanammonium zu entfernen, wäscht man den erstarrten Kristallkuchen wiederholt mit starkem Alkohol aus, nimmt dann den in dieser Weise sorgfältig gereinigten Rückstand in der geeigneten Menge heißen Wassers auf (es hinterbleiben, wenn die Schmelzoperation richtig geleitet war, nur geringe Mengen unlöslicher Produkte) und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich der Sulfoharnstoff in fast reinen, dicken Kristallen aus.

Eigenschaften: Dicke rhombische Kristalle vom Schmp. 172° und vom spez. Gew. 1,406. 1 Teil löst sich in etwa 11 Teilen kalten Wassers. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther.

Guanidin,



Imidoharnetoff

I. Guanidinrhodanid, $CH_5N_3 \cdot CNSH$

Nach einer von H. Erdmann [2]) angegebenen Ausführungsform einer von Volhard [3]) stammenden Methode verfährt man folgendermaßen:

In einem 5 Liter fassenden, verschließbaren Porzellantopf oder emaillierten Eisentopf werden 2 kg gut getrocknetes Rhodanammonium 20 Stunden lang im Ölbade auf 180—190° erhitzt. (Genaues Einhalten

[1]) Ann. 179 (1875) 113.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[3]) J. prakt. Chem. (2) 9 (1874) 15.

dieser Temperatur ist von Bedeutung!) Die Temperatur des Ölbades selbst beträgt 190—200°. Die entweichenden Gase, welche aus Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff bestehen, werden durch ein 10—15 mm weites Glasrohr in eine etwa 3—4 Liter fassende Waschflasche geleitet, in der sich 1 Liter Wasser befindet. Die hier nicht absorbierten oder verdichteten Gase führt man in die untere Öffnung eines brennenden Bunsenbrenners.

Nach Beendigung der Reaktion besteht der Rückstand aus 1460 bis 1470 g hellgrün gefärbtem, kristallinisch erstarrtem Guanidinrhodanid. In der Vorlage hat sich schwefelammoniumhaltiges Wasser und Schwefelkohlenstoff angesammelt.

Zur Reinigung löst man je 200 g des Produktes in 40 ccm heißem Wasser. Das beim Erkalten wieder ausgeschiedene Salz wird abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet.

Eigenschaften: Große Blätter vom Schmp. 118°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 73 Teile, bei 15° 135 Teile.

II. Guanidincarbonat, $[CH_5N_3]_2 \cdot H_2CO_3$

Nach Volhard[1]) werden 84 g Kaliumcarbonat in 50 ccm siedendes Wasser eingetragen und auf dem Gasofen eingedampft, bis sich eine Kristallhaut zu bilden beginnt. Hierzu gibt man eine heiße Lösung von 100 g umkristallisiertem Guanidinrhodanid und dampft auf dem Wasserbad unter Anwendung eines schwachen Vakuums bis zur Trockne ein.

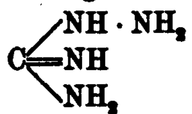
Der Rückstand wird am Rückflußkühler mit 200 ccm 92proz. Alkohol ausgezogen. (Rhodankalium braucht etwa $2^1/_2$ Teile kochenden Weingeist von 92% zur Lösung.) Das kohlensaure Guanidin bleibt ungelöst zurück; es wird heiß abfiltriert und mit Weingeist von 92% sorgfältig gewaschen. Nach dem Trocknen bleibt ein weißer, pulveriger Rückstand, der bis auf eine Spur von kohlensaurem Kalium aus reinem kohlensaurem Guanidin besteht. Durch einmalige Kristallisation aus wenig Wasser wird es in kleinen Kristallen rein erhalten.

Die Ausbeute beträgt 70% des aus der angewendeten Menge Guanidinrhodanid berechneten kohlensauren Salzes.

Eigenschaften: Quadratoktaeder oder tetragonale Säulen, welche leicht löslich sind in Wasser, unlöslich in Alkohol. Spez. Gew. 1,238—1,251.

[1]) J. prakt. Chem. (2) 9 (1874) 15.

Amidoguanidin,



I. Amidoguanidinchlorhydrat

Nach J. Thiele [1]) werden 208 g Nitroguanidin (1 Mol.) mit 700 g Zinkstaub und so viel Wasser und Eis vermischt, daß ein dicker Brei entsteht. In diesen trägt man unter Umrühren 124 g Eisessig, der zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, ein, und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, daß die Temperatur währenddessen 0° nicht überschreitet. Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2—3 Minuten geschehen sein kann, läßt man die Temperatur freiwillig langsam auf 40° steigen. Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an. Man erhält bei 40—50°, bis eine Probe mit Ferrosalz und Natriumhydroxyd keine Rotfärbung mehr zeigt. Zum Schluß tritt gewöhnlich eine Gasentwicklung ein und es steigt ein großblasiger Schaum an die Oberfläche.

Man filtriert ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit 25 ccm konz. Salzsäure und dampft zuerst über offener Flamme, zuletzt auf dem Wasserbade soweit als möglich ein, versetzt mit Alkohol und dampft abermals zur Entfernung des Wassers ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, wobei etwas Salmiak zurückbleibt; das Filtrat scheidet beim Erkalten gelbliche Krusten von salzsaurem Amidoguanidin ab, das durch Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein erhalten wird. Die Mutterlaugen liefern durch Eindampfen noch etwas desselben Salzes; bei weiterem Konzentrieren kommt etwas Guanidinchlorhydrat zur Abscheidung.

Eigenschaften: Große dicke Prismen, welche bei 163° schmelzen (geringe Spuren von anhaftendem Wasser drücken den Schmelzpunkt sehr herunter). Außerordentlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol; unlöslich in Äther.

II. Amidoguanidinnitrat

Eine recht einfache Darstellungsmöglichkeit von salpetersaurem Salz des Amidoguanidins bietet folgende Vorschrift von K. A. Hofmann und Ehrhart [2]):

100 g Kalkstickstoff (50% Calciumcyanamid enthaltend) werden mit 400 ccm Wasser und 65 g Hydrazinsulfat in einer mit Eis gekühlten Schale etwa eine Stunde lang zusammen gerieben. Dann bringt man das

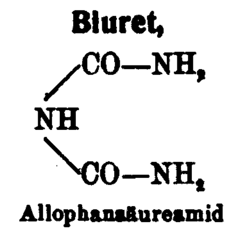
[1]) Ann. 270 (1892) 23.

[2]) Ber. 44 (1911) 2713.

Gemisch in eine Kugelmühle, in der es noch 12 Stunden gemahlen wird. Man saugt dann die Flüssigkeit vom gebildeten Gips ab, neutralisiert sie mit Salpetersäure und engt die Lösung ein. Das hierauf ausgeschiedene Amidoguanidinnitrat wird durch Umkristallisieren gereinigt. Ausbeute gegen 40 g, je nach der Qualität des technischen Kalkstickstoffs.

Schmelzpunkt des aus Alkohol umkristallisierten Präparates: 144°.

Biuret,



Allophansäureamid

Nach J. Thiele und Uhlfelder[1]) erhitzt man 50 g Harnstoff im Schwefelsäurebade in einem trockenen Kölbchen. Sobald die Badtemperatur 140° erreicht hat, leitet man in das Kölbchen Chlorgas ein. Alsbald tritt Gasentwicklung ein, so daß die ganze Masse ins Schäumen gerät. Nach ungefähr einer Stunde beginnt die Schmelze sich wieder zu verdicken. Sobald sie ein breiiges und teigartiges Aussehen angenommen hat, wird das Einleiten von Chlor unterbrochen. (Die Temperatur soll während des Einleitens nicht höher als bis 145—150° steigen.) Nun wird der Inhalt des Kölbchens in heißem Wasser gelöst und das Biuret durch Zusatz von Bleiessig von der vorhandenen Cyanursäure befreit, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Das Biuret wird dann aus Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak umkristallisiert.

Ausbeute 24 g reines Biuret.

Eigenschaften: Lange farblose Nadeln (aus Wasser), die 1 Mol. Kristallwasser enthalten und bei 190° unter Zersetzung schmelzen. Wasserfrei kristallisiert die Verbindung aus Alkohol in großen Blättern. 1 Teil Biuret löst sich in 80,25 Teilen Wasser von 0°, in 64,93 Teilen bei 15° und in 2,22 Teilen bei 106°. Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Kohlensäure.

Imidokohlensäurediäthylester, $HN : C : (OC_2H_5)_2$

Imidokohlensäureester kann durch Reduktion von Chloriminokohlensäureester (siehe dort) erhalten werden. Nach Houben und E. Schmidt[2]) wird das Verfahren folgendermaßen ausgeführt:

148 g Arsentrioxyd und 400 g Ätzkali werden in 1600 ccm Wasser gelöst, mit Eis-Kochsalz abgekühlt und in einem 3-Liter-Scheidetrichter

[1]) Ann. 303 (1898) 95 Anm.

[2]) Ber. 46 (1913) 2454.

mit 200 g Chloriminokohlensäureester versetzt; es wird tüchtig durchgeschüttelt und durch zeitweilige Zugabe von Eisstücken die auftretende Erwärmung verhindert. Hat sich aller Chloriminoester in ein auf der Oberfläche sich ansammelndes Öl verwandelt und löst sich eine Probe dieses Öles vollkommen in Wasser auf, so ist die Reduktion beendet. Die aus dem Hydrat des Iminokohlensäureesters, Wasser und Urethan bestehende Ölschicht wird abgenommen, die wässerige Schicht evtl. nach erneuter Zugabe von Kalilauge, welche die Ausscheidung der Reaktionsprodukte fördert, viermal ausgeäthert, der Extrakt mit der Ölschicht vereinigt und die Lösung mehrmals unter Eiskühlung mit festem Ätzkali geschüttelt. Dabei scheiden sich jedesmal starke Wasser- bzw. Kalilauge-Schichten ab, von denen 3- bis 4mal abgehoben werden muß. Scheidet sich auf erneuten Zusatz von Ätzkali nichts mehr ab, so gießt man die Lösung auf wasserfreies Natriumsulfat und unterwirft sie nach 12stündigem Stehen der fraktionierten Destillation im Vakuum.

Bei 12 mm Druck und 40° geht der Imidoester als farblose Flüssigkeit über (gute Kühlung der Vorlage ist zur völligen Kondensierung nötig!).

Ausbeute 80 g (52% der Theorie). Durch wiederholte Rektifikation im Vakuum wird der Ester von den letzten Spuren Urethan, das ca 20% höher siedet, befreit.

Eigenschaften: Der reine Ester bildet eine stark basisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9637 bei 22°. Er ist in kaltem Wasser (unter Hydratbildung) leichter löslich als in warmem. Durch Kalilauge wird er aus seinen wässerigen Lösungen abgeschieden und langsam zersetzt, durch wässerige Säuren rasch in Diäthylcarbonat verwandelt. Leitet man Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung, so erhält man ein ziemlich beständiges Chlorhydrat.

Chlorimidokohlensäureester, $Cl \cdot N : C(OC_2H_5)_2$

Man erhält Chlorimidokohlensäureester nach T. Sandmeyer[1]) in folgender Weise:

In eine mit 200 g Alkohol vermischte Lösung von 80 g Ätznatron und 80 g Cyankalium (96—98proz.) in 600 g Wasser wird Chlor unter Kühlung eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich an der Oberfläche eine farblose, stark alkalisch reagierende Ölschicht ab, die anfänglich aus einem Gemisch von Alkohol und Imidokohlensäureester besteht und sich deshalb mit Wasser leicht mischt. Das Einleiten des Chlors wird unter häufigem Umrühren der Lösung so lange fortgesetzt, bis rotes Lackmuspapier von der Flüssigkeit eben nicht mehr gebläut wird.

[1]) Ber. 19 (1886) 862.

Länger darf die Chlorierung nicht danern, weil sonst unter Zersetzung und Gelbfärbung des gebildeten Esters der Geruch nach Chlorstickstoff auftritt; aber auch kürzer darf sie nicht sein, weil sonst die Ausbeute sehr gering ist. Je nach der Stärke der Kühlung scheidet sich an der Oberfläche ein Kristallbrei oder eine Ölschicht ab, die nun auf Zusatz von kaltem Wasser, statt wie anfänglich sich zu lösen, sofort kristallisiert. Durch Umkristallisieren der mit Wasser gewaschenen und abgepreßten Kristalle aus Äther, wobei die ätherische Lösung mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet wird, erhält man 45—50 g des reinen Produktes.

Nach Houben und E. Schmidt[1]) ist gute Kühlung mit Eis-Kochsalz und Turbinieren der Flüssigkeit während des Einleitens von Chlor von wesentlicher Bedeutung.

Will man den Ester aufbewahren, so übergießt man ihn in einer Pulverflasche mit verdünnter Sodalösung oder läßt ihn, auf einem Tonteller ausgebreitet, in schwach evakuiertem Exsikkator über Ätzkali und Phosphorpentoxyd stehen. Andernfalls bemerkt man in wenigen Tagen starke Zersetzung in Chloramin und Kohlensäureester, selbst wenn man das Präparat in einem zugeschmolzenen Gefäß aufbewahrt hat.

Eigenschaften: Große, derbe, farblose Prismen vom Schmp. 39°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Die Substanz besitzt einen eigentümlichen, reizenden Geruch. Sie siedet unter 12 mm Druck unzersetzt bei 78—80°. Sie ist sehr empfindlich gegen wässerige Säuren, von denen sie in Kohlensäureester und Chloramin gespalten wird. Gegen Alkalien ist sie überraschend beständig.

Hydrazincarbonsäuremethylester, $H_2N \cdot NH \cdot COOCH_3$

Die Darstellung von Hydrazincarbonsäuremethylester gestaltet sich nach Diels und Fritzsche[2]) folgendermaßen:

Zu einer Lösung von 25 g Chlorkohlensäuremethylester in 75 ccm Methylalkohol läßt man unter Eiskühlung und unter beständigem Umschütteln eine Lösung von 12 g Hydrazinhydrat in 25 ccm Methylalkohol ziemlich schnell hinzutropfen. Schon nach wenigen Augenblicken beginnt sich Hydrazinchlorhydrat abzuscheiden, während das gleichzeitig entstehende Hydrazincarbonsäuremethylesterchlorhydrat in Lösung bleibt. Ist alles Hydrazin zugetropft, so läßt man das Gemisch zur Vervollständigung der Reaktion noch $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann ab und dampft das methylalkoholische Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockene ein. Die zurückbleibende Kristall-

[1]) Ber. 46 (1913) 2452.

[2]) Ber. 44 (1911) 3022.

masse (20 g) wird aus 50 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert. Hierbei scheidet sich das Reaktionsprodukt beim langsamen Abkühlen der alkoholischen Lösung in Form irisierender farbloser Blättchen ab. Die Ausbeute beträgt 9—10 g. Beim Eindampfen des alkoholischen Filtrates scheiden sich nach dem Abkühlen abermals 5 g des reinen salzsauren Hydrazincarbonsäureesters aus. Schmp. des Salzes 160°.

Die freie Base wird erhalten, wenn man 2,25 g festes Kaliumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser löst und die gut gekühlte Lauge in einer Portion zu 5 g fein gepulvertem Chlorhydrat des Esters zufügt. Das entstehende Gemisch von Kaliumchlorid und Hydrazincarbonsäuremethylester wird sofort mit 150 ccm absolutem Äther 1/4 Stunde geschüttelt. Nach dem Abgießen der ätherischen Lösung wird das Ausschütteln noch zweimal mit je 150 ccm absolutem Äther wiederholt, bis alles Wasser von dem Äther aufgenommen ist und das anfangs schmierig-ölige Kaliumchlorid pulverig zu Boden sinkt. Dann vereinigt man die ätherischen Extrakte, destilliert den Äther bis auf 20 ccm ab und dunstet den Rest des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur ein. Dabei scheidet sich auf Zusatz einiger Impfkristalle der Ester in prachtvollen, oft zu Büscheln vereinigten Prismen aus. Zur nochmaligen Reinigung kann das Produkt leicht aus viel Äther oder Benzol umkristallisiert werden. Auch gelingt es, den Ester im Vakuum unter 12 mm Druck bei 108° unzersetzt zu destillieren, wobei das farblose Destillat in der Vorlage sofort zu langen, dicken Prismen erstarrt.

Ausbeute 3,3 g (92% der Theorie).

Eigenschaften: Der Ester schmilzt bei 63° und zeigt in wässeriger Lösung ganz schwach alkalische Reaktion. Er ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich leicht in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol. schwer in absolutem Äther und Benzol, und ist fast unlöslich in Petroläther.

Das Chlorhydrat des Esters schmilzt bei 160°. Es zeigt in wässeriger Lösung stark saure Reaktion und ist leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther.

Hydrazodicarbonsäuredimethylester, $H_3COOC \cdot HN \cdot NH \cdot COOCH_3$

Nach Diels und Fritzsche[1]) stellt man den Hydrazodicarbonsäureester am besten dar aus Hydrazincarbonsäuremethylester (s. dort) und Chlorkohlensäuremethylester. 1 g Hydrazincarbonsäuremethylester wird in 100 ccm absolutem Äther gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 1 g Chlorkohlensäuremethylester in 10 ccm absolutem

[1]) Ber. **44** (1911) 3025.

Äther versetzt. Jeder Tropfen verursacht eine Fällung von salzsaurem Hydrazincarbonester, während der sich gleichzeitig bildende Hydrazoester in Lösung bleibt. Nach einstündigem Stehen wird vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat auf 10 ccm eingedampft, wobei sich der Hydrazodicarbonsäuredimethylester sofort in schönen, farblosen Prismen abscheidet. Zur Reinigung kann das Rohprodukt aus absolutem Äther oder sehr wenig absolutem Alkohol umkristallisiert werden.

Ausbeute 0,8 g.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 131°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Der Ester ist außerordentlich beständig und wird selbst von starken Säuren und Basen nicht angegriffen.

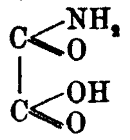
Azodicarbonsäuredimethylester, $H_3COOC \cdot N : N \cdot COOCH_3$

Nach Diels und Fritzsche[1]) verfährt man zur Darstellung des Azoesters folgendermaßen: 2 g Hydrazodicarbonsäuredimethylester (s. dort) werden in 2 ccm konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gelöst und unter Eiskühlung mit 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Die anfangs tiefgelbe Lösung beginnt allmählich sich unter Entwicklung von Stickoxyden tieforange zu färben, und nach $^1/_2$ Stunde ist die Oxydation beendet. Die Lösung wird jetzt mit eiskaltem Wasser verdünnt, bis das Oxydationsprodukt zu Boden sinkt, der Ester mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung dreimal mit eiskaltem Wasser gewaschen, die letzte Spur der Salpetersäure mit etwas Natriumcarbonatlösung neutralisiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther im Vakuum abgedunstet und das rückständige orangegelbe Öl im Vakuum destilliert (Sdp. 96° bei 25 mm Druck).

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Leicht bewegliches, stechend riechendes Öl. Bildet mit konzentrierten Alkalien gelbe Salze.

Oxaminsäure,



Monoamid der Oxalsäure

Man verfährt zur Darstellung von Oxaminsäure nach Oelkers[2]) am besten folgendermaßen:

Oxaminsäureäthylester wird durch Erwärmen in Wasser gelöst,

[1]) Ber. 44 (1911) 3026.
[2]) Ber. 22 (1889) 1569.

die Lösung zum Sieden erhitzt und unter Umrühren durch fortgesetzten Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch erhalten. Bleibt die Flüssigkeit bei weiterem Kochen alkalisch, so ist die Umwandlung beendet. Bei der Reaktion bilden sich stets geringe Mengen Oxamid, welches sich in feinen Kristallnädelchen abscheidet. Von diesem wird abfiltriert, das Filtrat stark eingeengt (bis zum Beginn der Kristallisation von oxaminsaurem Ammonium), noch heiß mit Salzsäure versetzt und in der Kälte stehen gelassen, wobei sich die Oxaminsäure vollkommen rein abscheidet.

Ausbeute: aus 10 g Ester ca. 6 g Oxaminsäure (und 1 g Oxamid).

Eigenschaften: Kristallpulver, welches bei 210° unter Zersetzung schmilzt. Löslich in 71 Teilen Wasser bei 14°, in 58 Teilen bei 17—18°. Fast unlöslich in absolutem Alkohol.

Oxaminsäureäthylester,

$$\begin{matrix} C\lessgtr^{NH_2}_{O} \\ | \\ C\lessgtr^{OC_2H_5}_{O} \end{matrix}$$

Oxamäthan

Man setzt nach Weddige[1]) zu einer Lösung von Oxalester im 2—3fachen Volumen Alkohol ganz allmählich eine Lösung von 1 Mol. Ammoniak in Alkohol, wobei man durch Kühlung mit Eis jede Erwärmung sorgfältig vermeidet. Der Oxaminsäureester scheidet sich schon während dieser Operation in derben Kristallen ab. Dieselben werden nach Beendigung der Reaktion abfiltriert und durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol von einer kleinen Menge gleichzeitig entstandenen Oxamides befreit. Die Mutterlauge gibt beim Eindampfen weitere Mengen Oxamäthan, welches ebenfalls durch einmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol in vollkommen reinem Zustand zu erhalten ist.

Ausbeute nahezu theoretisch.

Eigenschaften: Rhombische Blättchen vom Schmp. 114 bis 115°.

Oxamid,

$$\begin{matrix} C\lessgtr^{NH_2}_{O} \\ | \\ C\lessgtr^{O}_{NH_2} \end{matrix}$$

Oxalsäurediamid

Zur Darstellung von Oxamid mischt man Oxalester mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak und läßt das Gemisch unter häufi-

[1]) J. prakt. Chem. (2) 10 (1874) 196.

gem Umschütteln einige Stunden stehen. Dann wird das Reaktionsprodukt abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Eigenschaften: Kristallpulver, welches (im geschlossenen Röhrchen) bei 417—419° schmilzt. Sublimiert beim Erhitzen unter teilweisem Zerfall. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heißem.

Malonamid,

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NH_2}{\diagdown O}$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown NH_2}$$

Man läßt nach Freund[1]) 50 g Malonester mit 150 ccm konzentriertem, wässerigen Ammoniak (spez. Gew. 0,925) unter öfterem Umschütteln 1—2 Tage in einem verkorkten Kolben stehen. Man erhält alsdann einen ziemlich dicken Kristallbrei, welcher abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen wird. Durch Eindampfen der Mutterlauge läßt sich noch etwas Amid gewinnen, das durch Umkristallisieren gereinigt werden kann.

Ausbeute 70—80% der Theorie.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 170°. Löslich bei 8° in 12 Teilen Wasser; sehr wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol.

C, C-Diäthyl-malonamid,

$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown NH_2}$$
$$|$$
$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_2H_5}{\diagdown C_2H_5}$$
$$|$$
$$C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown NH_2}$$

Wie E. Fischer und Dilthey[2]) fanden, läßt sich Diäthylmalonamid nicht durch Umsetzung von Diäthylmalonsäureester mit Ammoniak darstellen, wohl aber aus Diäthylmalonsäurechlorid und Ammoniak.

Man bereitet das Chlorid durch gelindes Erwärmen der Diäthylmalonsäure mit der für $2^1/_8$ Moleküle berechneten Menge Phosphorpentachlorid und reinigt das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation (Sdp. 196,5—197,5°, korr.).

[1]) Ber. 17 (1884) 133.

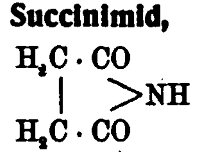
[2]) Ber. 35 (1902) 854.

Die Verwandlung in das Amid gelingt am besten durch Umsetzung mit Ammoniak in ätherischer Lösung. Man sättigt 300 ccm Äther bei 0° mit trockenem Ammoniak und läßt dann allmählich 10 g Chlorid zutropfen. Gleichzeitig wird das Einleiten von Ammoniak so fortgesetzt, daß immer ein Überschuß an solchem vorhanden ist. Ferner wird die Flüssigkeit sorgfältig gekühlt und umgeschüttelt. Das Diäthylmalonamid fällt zusammen mit Salmiak als dicke, farblose, kristallinische Masse aus. Es wird abfiltriert, getrocknet, zur Entfernung des Salmiaks mit kaltem Wasser ausgelaugt und aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute 55% der Theorie (berechnet auf Diäthylmalonsäure).

Eigenschaften: Schöne, flächenreiche Kristalle vom Schmp. 224° (korr.). Löslich in ungefähr 13,5 Teilen heißen Wassers, in 100 Teilen Wasser von Zimmertemperatur. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, in Äther nahezu unlöslich.

Succinimid,

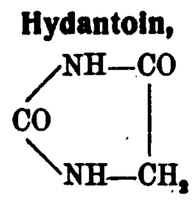


Bernsteinsäureimid; Diketo-pyrrolidin

Nach H. Erdmann [1]) werden 100 g Bernsteinsäureanhydrid in einer Retorte von 300 ccm Inhalt zum Schmelzen erhitzt und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt. Wenn das Ammoniakgas nicht mehr absorbiert wird, destilliert man den Retorteninhalt möglichst rasch über freier Flamme in eine zugedeckte Porzellanschale über und kristallisiert das Destillat aus wasserfreiem Aceton um.

Eigenschaften: Rhombische Oktaeder, die bei 125—126° schmelzen. Sdp. 287—288°. Kristallisiert aus wasserhaltigen Solventien mit 1 Mol. Kristallwasser. Reichlich löslich in Wasser und in Alkohol.

Hydantoin,



Nach Harries und Weiss [2]) werden 10 g Hydantoinsäureester s. dort) mit etwas mehr als der zur Lösung nötigen Menge 25proz.

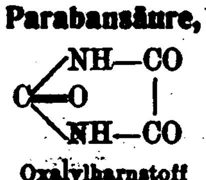
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 33 (1900) 3419.

Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Der weiße Rückstand besteht aus fast reinem Hydantoin und liefert beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol eine quantitative Ausbeute (6,8 g).

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 216°. Ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

Parabansäure,



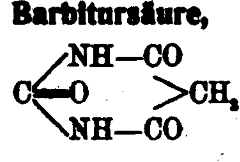
Oxalylharnstoff

Nach H. Biltz, M. Heyn und Margarete Bergius[1]) erhält man Parabansäure dadurch, daß man 1 g Alloxansäure (s. dort) mit 10 ccm konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad abraucht. Zur Entfernung noch anhaftender Salpetersäure wird der Rückstand mehrmals mit Wasser versetzt und zur Trockne abgedampft.

Auch Kaliumdichromat kann für diesen Abbau benützt werden. Diesfalls werden 2 g Alloxansäure, 20 ccm Wasser, 2,5 g konz. Schwefelsäure und 2 g gepulvertes Kaliumdichromat kurze Zeit gekocht. Die Oxydation erfolgt schnell. Die Lösung wird dann gekühlt, im Vakuum zum Sirup eingedunstet und dieser mit heißem Alkohol ausgezogen. Das erhaltene Produkt kann durch einmaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol leicht gereinigt werden.

Eigenschaften: Breite, farblose Nadeln, die bei 243° unter Zersetzung schmelzen. 1 Teil löst sich in 21,2 Teilen Wasser von 8°.

Barbitursäure,



Malonylharnstoff

Nach Gabriel und Colman[2]) versetzt man 160 g Malonester mit einer Lösung von 23 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol, dann mit einer Lösung von 60 g trockenem Harnstoff in 300 ccm heißem Alkohol, und kocht das Ganze 7 Stunden am Rückflußkühler. Die entstandene breiige Masse wird mit 800 ccm heißem Wasser und 76 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und unter Rühren bis zur völligen Lösung erhitzt, worauf sich beim Erkalten die Barbitur-

[1]) Ann. 413 (1917) 70.

[2]) Ber. 37 (1904) 3657.

säure als Kristallmehl abscheidet. Am nächsten Tag wird abfiltriert und die Substanz bei 100° getrocknet. Ausbeute 85 g (66% der Theorie).

Eigenschaften: Prismen, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten, das im Exsikkator entweicht. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Veronal,

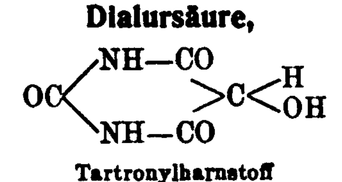
$$O{=}C\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\ NH-CO\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right.$$

C, C'-Diäthylbarbitursäure

Nach einer Patentvorschrift von Einhorn[1]) löst man 1 Teil Diäthylmalonamid in 100 Teilen Essigsäureanhydrid und gibt in der Kälte 1,5 Teile Oxalylchlorid hinzu. Nach 24stündigem Stehen werden 100 Teile Eis zugesetzt, wobei die Temperatur auf 25—30° gehalten wird. Nach Ablauf der eintretenden Reaktion destilliert man mit Wasserdampf und isoliert das Veronal, indem man den Rückstand eindampft und aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Spieße (aus Wasser) vom Schmp. 212°. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

Dialursäure,



Tartronylharnstoff

Zur Darstellung von Dialursäure verfährt man nach H. Biltz und Damm[2]) folgendermaßen:

Ein Gemisch von 30 g Harnsäure, 60 g konz. Schwefelsäure und 60 ccm Wasser wird durch langsame Zugabe von 8 g fein gepulvertem Kaliumchlorat unter Schütteln bei 30—40° oxydiert, wozu etwa $^3/_4$ Stunden nötig sind. Zur Entfernung des freien Chlors wird durch die erhaltene Lösung $^1/_2$ Stunde Luft gesaugt. Dann werden 50 ccm konz. Salzsäure und 50 g kristallisiertes Stannochlorid zugegeben, worauf man die tiefgelbe Lösung aufkocht. Wird nun gekühlt (zuletzt mit Eiswasser) und heftig geschüttelt, so geht die Lösung in einen dicken Kristallbrei über. Es empfiehlt sich, dabei mit etwas fester Dialursäure anzuimpfen. Wenn solche nicht vorhanden ist, nimmt man mit einem Glasstab einen Tropfen aus der gekühlten Lösung, bringt ihn durch

[1]) D.R.P. 227 321; Friedländer 10, 1152.

[2]) Ber. 46 (1913) 3665.

Anreiben mit einem zweiten Glasstab zur Kristallisation und impft damit an. Die Ausbeute an Dialursäure sinkt auffallenderweise etwas, wenn sich der Stoff langsam aus unbewegter Flüssigkeit abscheidet. Nach mehreren Stunden wird abgesaugt, mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

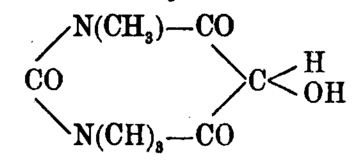
Ausbeute 20—23 g (80—90% der Theorie).

Die so erhaltenen Präparate sind für fast alle Zwecke rein genug. Manchmal enthalten sie etwas Zinn; man kann sie davon befreien, indem man ihre Lösung in siedendem Wasser mit Salzsäure schwach ansäuert, das Zinn mit Schwefelwasserstoff warm ausfällt und das Filtrat auskristallisieren läßt. Dabei erleidet man nur geringen Verlust. Zur Herstellung größerer Mengen Dialursäure oxydiert man die Harnsäure ebenfalls in Portionen zu je 30 g und verarbeitet die vereinigten Lösungen dann zusammen weiter.

Statt reiner Harnsäure läßt sich auch die käufliche rohe Harnsäure verwenden. Nur muß in diesem Fall die mit Stannochlorid reduzierte braune Lösung vor der Kristallisation noch warm filtriert werden, was man zweckmäßig mit Hilfe eines Bausches angefeuchteter Watte ausführt, der in einem entsprechend großen Trichter liegt. Aus 120 g roher Harnsäure werden ca. 80 g Dialursäure erhalten, die hellbräunlich aussieht, aber für viele weitere Umsetzungen vollkommen brauchbar ist.

Eigenschaften: Farblose, meist kurze, derbe Prismen oder (bei schneller Kristallabscheidung) schmale, dünne Blättchen. Rötet sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen von etwa 180° an und schmilzt bei 214—215° unter Aufschäumen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Oxydiert sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch zu Alloxanthin. Liefert mit Alloxan sofort Alloxanthin.

1,3-Dimethyl-dialursäure,



Nach einer von H. Biltz und Damm[1]) etwas modifizierten Methode Techows[2]) verfährt man folgendermaßen:

Ein dicker Brei von Tetramethylalloxanthin und Wasser wird unter Schütteln mit $2^1/_2$proz. Natriumamalgam, gelegentlich auch mit wenig Wasser versetzt, bis auf erneuten Zusatz von Natriumamalgam

[1]) Ber. **46** (1913) 3667.
[2]) Ber. **27** (1894) 3082.

keine Färbnng mehr auftritt. Der entstandene Brei des schwer löslichen Natriumsalzes der Dimethyldialursäure wird unter Zugabe eines reichlichen Überschusses von heißer, starker Salzsäure in Lösung gebracht. Die grüngelbe Lösung wird schnell filtriert. Das Filtrat gibt beim Abkühlen mit Eis und Anreiben der Gefäßwandung, schneller nach Animpfen, eine reichliche Abscheidung von Prismen. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute etwa 60% der Theorie.

Eigenschaften: Prismen mit Dach und schräger Endigung, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Das Kristallwasser entweicht teilweise schon beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator, völlig bei 110°. Schmelzpunkt des wasserfreien Produktes: ca. 218° (unter Aufschäumen und starker Rötung). Ziemlich schwer löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol.

Alloxanthin,

```
 ⎧  ╱NH—CO            ⎫
 ⎪ CO      ╲          ⎪
 ⎪          ⟩CO       ⎪
 ⎪  ╲NH—CO╱           ⎪
 ⎨                    ⎬ + 3 H2O
 ⎪  ╱NH—CO            ⎪
 ⎪ CO      ╲    H     ⎪
 ⎪          ⟩C<       ⎪
 ⎪  ╲NH—CO╱     OH    ⎪
 ⎩                    ⎭
```

Nach E. Fischer[1]) werden 15 g Harnsäure mit 30 g rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 40 g Wasser in einem Kolben übergossen; in die auf etwa 30° erwärmte Lösung werden allmählich 4 g gepulvertes Kaliumchlorat eingetragen. Die Harnsäure geht dabei bis auf kleine Verunreinigungen vollständig in Lösung. Sobald dies geschehen, wird die evtl. filtrierte Flüssigkeit noch mit etwa 30 g Wasser verdünnt und dann bei Zimmertemperatur mit einem ziemlich starken Schwefelwasserstoffstrom gesättigt. Dabei scheidet sich zuerst amorpher Schwefel und später neben demselben kristallisiertes Alloxanthin ab. Die Abscheidung des letzteren befördert man schließlich durch gute Abkühlung, filtiert dann den gesamten Niederschlag und wäscht ihn mit kaltem Wasser. Die Masse wird mit Wasser ausgekocht und der ungelöste Schwefel abfiltriert; aus dem Filtrat scheidet sich in der Kälte das Alloxanthin in rein weißen Prismen ab.

Ausbeute 10—12 g.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Verlag von Vieweg & Sohn; Ber. 45, (1912) 3673.

Eigenschaften: Schiefe rhombische Säulen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Barytwasser einen charakteristischen, veilchenblauen Niederschlag.

Tetramethylalloxanthin,

$$\left\{ \begin{array}{l} CO\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)-CO \diagdown \\ \diagdown N(CH_3)-CO \diagup \end{array} CO \\ CO\begin{array}{l} \diagup N(CH_3)-CO \diagdown \\ \diagdown N(CH_3)-CO \diagup \end{array} C\begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown OH \end{array} \end{array} \right\}$$

Amalinsäure

Nach H. Biltz[1]) verfährt man folgendermaßen:

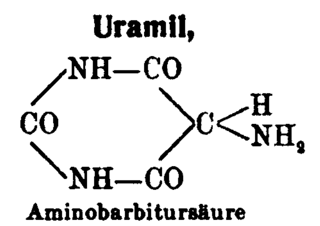
Man löst in einem Halbliterkolben 25 g Coffeïn in 35 g konz. Salzsäure, mischt die Lösung mit 75 ccm Wasser und unter Erhitzen auf mäßig warmem Wasserbade auf etwa 50° während $1^1/_2$ bis 2 Stunden nach und nach mit 10 g gepulvertem Kaliumchlorat (ber. 9,7 g), wobei sich das zuerst entstehende 8-Chlorcoffeïn schließlich löst. Durch die Lösung wird unter Kühlung mit kaltem Wasser und dann mit Eis zur Entfernung freien Chlors ein Luftstrom durchgesaugt. Durch die Kühlung wird eine aus Apocoffeïn und wenig Isoapocoffeïn bestehende Fällung erzeugt, von der nach 2 Stunden abfiltriert wird. Zu dem fast farblosen Filtrat läßt man unter fortgesetztem Kühlen mit Eis eine ebenfalls kalte Lösung von Stannochlorid hinzutropfen, die durch Lösen von 13,5 g kristallisiertem Stannochlorid (ber. 13,45 g) in 10 ccm konz. Salzsäure und Mischen mit 10 ccm Wasser bereitet ist. Zweckmäßig wird die Flüssigkeit dabei andauernd mittels Durchsaugen von Luft gemischt. Es fallen etwa 17 g Tetramethylalloxanthin (d. h. 84% der Theorie) in Kriställchen aus. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Ausscheidung beendet. Beim Stehen des Filtrates im Eisschrank scheidet sich über Nacht manchmal noch ein kleiner Rest aus.

Von einer kleinen Beimengung, bestehend aus Apocoffeïn und Isoapocoffeïn, wird die Snbstanz durch zweimaliges Auskochen mit wenig Wasser befreit, ohne daß wesentliche Mengen Tetramethylalloxanthin sich lösen. Ein Verlust kann völlig vermieden werden, wenn erst nach dem Abkühlen abfiltriert wird. Größere Mengen der genannten Beimengungen entstehen, wenn die Oxydation des Coffeïns zu schnell verläuft.

[1]) Ber. 45 (1912) 3674.

Eigenschaften: Dem Alloxanthin ähnliche Kristalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol; wenig löslich in heißem Wasser. Erzeugt (wie Alloxanthin) auf der Haut rote, übelriechende Flecken.

Uramil,



Aminobarbitursäure

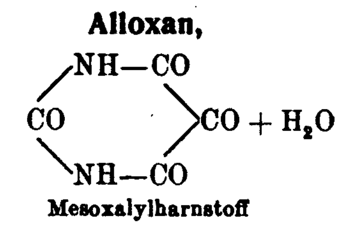
80—90 g noch feuchte Dialursäure, wie sie bei ihrer Darstellung aus Harnsäure gewonnen wird (s. dort), trägt man nach H. Biltz und P. Damm[1]) in 750 ccm kochendes Wasser ein. Die Lösung wird mit 100 g Ammoniumchlorid versetzt und in einer Porzellanschale im Sieden erhalten. Nach 10—15 Minuten beginnt die Abscheidung von Uramil. Man erhitzt unter Rühren weiter, bis ein dicker Brei entstanden ist. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen, die abgesaugte Masse mit Wasser verrieben und wieder auf das Filter gebracht, das Wasser unter Pressen möglichst vollständig entfernt und schließlich mit Alkohol nach Möglichkeit verdrängt.

Da Uramil sich in äußerst feiner Verteilung ausscheidet, dauert das Trocknen solcher Präparate im Vakuumexsikator bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage. Schneller trocknet man im Vakuum auf dem Wasserbad, wobei man wie bei einer Vakuumdestillation einen feinen Luftstrahl durch eine Kapillare in den Kolben schickt. Dabei färbt sich das Präparat allerdings gewöhnlich schwach rotstichig.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Eigenschaften: Feines Pulver, das unter Schwärzung bei etwa 310—320° schmilzt. Leicht löslich in Natronlauge; Säuren scheiden aus solcher Lösung das Uramil wieder ab.

Alloxan,



Mesoxalylharnstoff

Nach Heinrich Biltz und Myron Heyn[2]) verfährt man bei der Darstellung auf folgende Weise:

[1]) Ber. 46 (1913) 3668.

[2]) Ann. 413 (1917) 60; s. auch Ann. 147 (1868) 366.

In einem 0,6 Liter fassenden Erlenmeyerkolben, dessen Kork ein bis fast zum Boden reichendes Gaseinleitungsrohr und ein kurzes Rohr zum Austritt der Gase trug, werden 100 g fein zerriebene Harnsäure mit einem siedenden Gemische von 300 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser — d. h. fast 5 Mol. — übergossen. Dann wird unter dauerndem, lebhaften Umschütteln aus einer Stahlflasche mit Drosselventil Chlor in stürmischem Strome eingeleitet. Das Chlor tritt dabei fast völlig in Reaktion; durch die an und für sich nicht große Umsetzungswärme bleibt die Temperatur der Mischung genügend hoch, namentlich, wenn der Kolben mit einem Tuche umwickelt und stärkerem Wärmeabflusse dadurch vorgebeugt wird. Sollte die Temperatur herabgehen, was bei zu langsamem Chlorstrome der Fall ist, so wird gelegentlich nachgewärmt. Die Mischung bleibt farblos, bis die Umsetzung sich dem Ende nähert. Dann färbt sie sich durch gelöstes Chlor gelbgrün. Bald darauf ist alle Harnsäure gelöst, und nun beginnt Abscheidung derber, schwerer, schnell zu Boden sinkender Kristalle von Alloxanmonohydrat. Durch Abkühlen, am besten halbstündiges Stehenlassen in Eiswasser, wird die Kristallisation zu Ende geführt. Häufig setzt schon Kristallabscheidung ein, ehe alle Harnsäure gelöst ist; dann erhält man ein Präparat von Alloxanmonohydrat, das ein wenig Harnsäure einschließt. Wenn in der beschriebenen Weise gearbeitet wird, dauert die Chlorierung etwa $^1/_4$ Stunde, bei langsamerem Chlorstrome länger. Das Ende ist stets daran gut zu erkennen, daß die milchige Färbung des Gemisches verschwindet, und eine Lösung oder ein Gemisch aus Lösung und schwerer Kristallmasse entsteht. Unnötig langes Chlorieren ist zu vermeiden, da die Ausbeute dabei sinkt.

Wenn die Kristallabscheidung beendet ist, wird die Hauptmenge Flüssigkeit abgegossen, die Kristallmasse abgesaugt, mit etwas Eisessig und schließlich reichlich mit Äther gewaschen. Das Präparat kann im Dampftrockenschrank oder im Vakuumexsikkator getrocknet werden.

Ausbeute 60—65 g.

Statt reiner Harnsäure kann man auch vorteilhaft die billige, rohe Harnsäure verwenden. Die Umsetzung verläuft ebenso, nur ist die Lösung diesfalls braun und die Ausbeute etwas geringer. Man erhält auch aus roher Harnsäure farblose Präparate, wenn man die Lösung mit Tierkohle entfärbt.

Eigenschaften: Wasserhelle tafelige Kristalle. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man Alloxantetrahydrat. Leicht löslich in Wasser; die wässerige Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurrot und gibt ihr einen unangenehmen Geruch. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser. Mit Ferrosalzen färbt sich wässerige Alloxanlösung tief indigoblau.



Alloxansäure,

```
        COOH
         |
HO · C · NH\
     |      >CO
  OC · NH/
```

5-Oxyhydantoin-5-carbonsäure

Zur Darstellung von Alloxansäure versetzt man nach H. Biltz[1]) eine zimmerwarme Lösung von 10 g Alloxanmonohydrat in 50 ccm Wasser mit einer siedenden Lösung von 20 g kristallisiertem Bariumhydroxyd in 200 ccm Wasser. Sofort beginnt die Kristallisation des Bariumsalzes $C_4H_2O_5N_2Ba$, $4\,H_2O$, die durch Abkühlen, zuletzt mit Eiswasser vollendet wird.

Um aus dem Bariumsalz freie Alloxansäure zu gewinnen, wird zu 40 g alloxansaurem Barium bei Zimmertemperatur eine Mischung von 10,7 g konz. Schwefelsäure mit 50 ccm Wasser gefügt und die Flüssigkeit oft gerührt. Nach einer $^1/_2$ Stunde wird durch ein Polster von Filtrierpapiermasse gesaugt. Das Filtrat wird gegebenenfalls durch etwas alloxansaures Barium von überschüssiger Schwefelsäure befreit und nochmals filtriert. Nun wird bei starker Druckverminderung auf einem Wasserbade bei einer Temperatur unterhalb 30° eingedampft und der sirupöse Rückstand durch erneutes Abdampfen nach Zusatz von etwas absolutem Alkohol — ebenfalls bei Unterdruck — vom Wasser befreit. Dann wird er in wenig wasserfreiem Alkohol gelöst, die Lösung von kaltem Bariumsalz abfiltriert und im Vakuumexsikkator zum Sirup eingedunstet. Dieser Sirup erstarrt bei mehrtägigem Stehen zu einer harten, strahligen Masse.

Ausbeute 70%.

Eigenschaften: Weiße, leicht lösliche Kristalle

Harnsäure,

```
NH—CO
|    |
CO   C—NH\
|    ||    >CO
NH—C—NH/
```

2,6,8-Trioxypurin

I. Aus Schlangenexkrementen

Harnsäure wird nach E. Fischer[2]) gewonnen, indem man 25 g

[1]) Ann. 418 (1917) 69.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Verlag von Vieweg & Sohn.

Schlangenexkremente mit sehr verdünnter Natronlauge (50 g 40proz. Lauge auf 500 g Wasser) im Rundkolben bis zur annähernden Auflösung kocht, dann heiß filtriert, und zum Filtrat Salzsäure hinzufügt.

II. Aus Guano

Zur Darstellung von Harnsäure geht man jetzt meist von Peru-Guano aus, den man zur Entfernung von mancherlei Salzen mit stark verdünnter Salzsäure gründlich verreibt, trocknet, pulvert und dann mit konz. Schwefelsäure auf 100° erwärmt, bis alle Salzsäure entwichen ist. Man läßt dann erkalten, verdünnt stark mit Wasser, läßt einige Tage stehen, filtriert und trägt dann den ausgewaschenen Niederschlag in siedende 8proz. Kalilauge ein. Die erhaltene Lösung wird filtriert, mit Tierkohle erwärmt, heiß filtriert und in Salzsäure eingetragen, wobei sich die Harnsäure ausscheidet. Durch mehrmaliges Fällen und Lösen reinigt man dann das Präparat, das schließlich umkristallisiert wird.

Eigenschaften: Kleine Kristallschuppen, die sehr schwer löslich sind in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Pseudoharnsäure,

```
NH—CO
|   |
CO  CH—NH
|   |   |
NH—CO  CO·NH2
```

Uramil und Kaliumcyanat lassen sich kondensieren unter Bildung von pseudoharnsaurem Kalium: $C_4H_5O_3N_3 + CNOK = C_5H_5N_4O_4K$.

Man kocht nach Baeyer[1]) Uramil (siehe dort) mit einer konz. Lösung von Kaliumcyanat, bis nach Luftzutritt keine Rotfärbung mehr entsteht. Sollte dies nach einiger Zeit noch geschehen, so muß man noch etwas Kaliumcyanat zufügen. Das pseudoharnsaure Kalium scheidet sich dabei als gelbliches Kristallpulver aus.

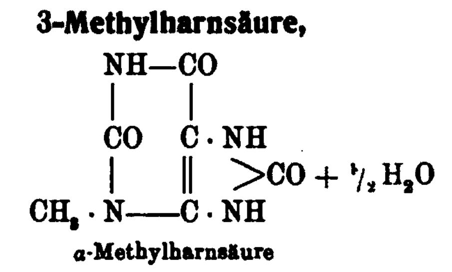
Das rohe Kalisalz wird aus heißem Wasser umkristallisiert, in Kalilauge gelöst und die freie Pseudoharnsäure mit Salzsäure gefällt.

Eigenschaften: Weißes, aus kleinen Prismen bestehendes Kristallpulver. Sehr schwer löslich in heißem und kaltem Wasser, leicht löslich in Alkalilaugen.

---

[1]) Ann. 127 (1863) 3.

3-Methylharnsäure,



α-Methylharnsäure

Nach einer Patentvorschrift von E. Fischer[1]) werden 20 Teile Harnsäure in 1300 Teilen Wasser und 240 Teilen Normalkalilauge gelöst und mit 38 Teilen Jodmethyl im Autoklaven unter fortwährender Bewegung der Flüssigkeit 2 Stunden auf ca. 100° erhitzt. Die mit wenig Salzsäure versetzte Lösung scheidet beim Erkalten die Monomethylharnsäure als kristallinisches Pulver ab.

Die Ausbeute beträgt etwa 80% der angewendeten Harnsäure.

Nach O. Grohmann[2]) bzw. Biltz und Heyn[3]) wird die Fällung erst nach etwa 10 Stunden abgesaugt. Das Produkt kann dann in ammoniakalischer Lösung mit Tierkohle gereinigt werden.

Eigenschaften: Kleine dünne Prismen (aus Wasser), die oberhalb 360° unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; löslich in 250 Teilen siedenden Wassers. Leicht löslich in Natronlauge.

3-Methylchlorxanthin,

```
      HN——CO
      |    |
      CO   C—NH
      |    ||   >CCl
CH3 · N————C—N
```

3-Methyl-8-chlor-2,6-dioxypurin

Nach E. Fischer und Ach[4]) wird 1 Teil getrocknete und fein gepulverte, reine 3-Methylharnsäure (*α*-Methylharnsäure) mit 8,5 Teilen Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäß unter steter Bewegung auf 130—140° erhitzt, bis eine klare, braunrote Lösung entstanden ist. Je nach dem Grade der Verteilung und der mechanischen Bewegung sind hierzu 5—9 Stunden erforderlich. Die Lösung wird dann im Vakuum zur Entfernung des Phosphoroxychlorides möglichst vollständig eingedampft, und der braune, firnisartige Rückstand mit der 20fachen Menge

[1]) D. R. P. 91811; Friedländer IV, 1253.

[2]) Ann. 382 (1911) 67.

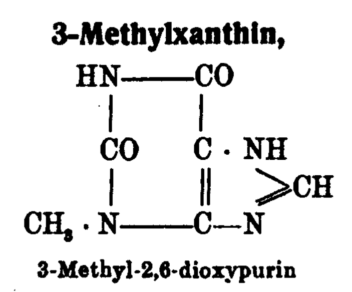
[3]) Ann. 418 (1917) 108; Ber. 52 (1919) 768.

[4]) Ber. 31 (1898) 1982.

Alkohol 2—3 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Dabei entsteht anfangs eine klare Lösung, aus welcher sich aber bald das Methylchlorxanthin als körnige, gelbe Kristallmasse abscheidet. Das Produkt wird zunächst in verdünnter Natronlauge heiß gelöst, mit Tierkohle behandelt, durch Schwefelsäure wieder ausgefällt und dann aus heißem Wasser, wieder unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert, bis es farblos geworden ist.

Eigenschaften: Das aus Wasser umkristallisierte Produkt enthält 1 Mol. Wasser, welches bei mehrstündigem Erhitzen auf 115° völlig entweicht. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft nimmt die getrocknete Substanz das Wasser wieder auf. Die Verbindung zersetzt sich bei 340—350° unter Aufschäumen. Die wasserhaltige Substanz löst sich in ca. 250 Teilen kochenden Wassers; sie ist auch in Alkohol nur wenig löslich und noch weniger in Aceton, Essigester und Benzol. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien.

3-Methylxanthin,



3-Methyl-2,6-dioxypurin

I. Nach E. Fischer und Ach

Die Umwandlung von Methylchlorxanthin (s. dort) in die chlorfreie Verbindung geht nach E. Fischer und Ach[1]) sehr leicht und glatt vonstatten, wenn die Chlorverbindung mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) unter Zusatz von Jodphosphonium auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Lösung farblos geworden ist. Beim Eindampfen kristallisiert das Jodhydrat in ziemlich derben Prismen. Übergießt man dasselbe mit nicht zu viel Wasser, so löst es sich zunächst, aber nach kurzer Zeit scheidet sich das freie Methylxanthin, dessen Salze schon durch Wasser zerlegt werden, als Kristallpulver ab. Noch vollständiger gewinnt man die freie Verbindung durch Übersättigen des Jodhydrates mit verdünntem Ammoniak und völliges Abdampfen, wobei die Ammoniumverbindung zersetzt wird. Beim Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem Wasser bleibt dann das Methylxanthin zurück.

Zur Reinigung löst man in verdünnter warmer Natronlauge, be-

[1]) Ber. 31 (1898) 1986.

handelt, wenn nötig, mit Tierkohle und fällt wieder mit Essigsäure. Analysenrein erhält man das Produkt dann durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser.

II. Nach W. Traube[1])

Man vermischt nach W. Traube in einem Becherglase 10 g trockene Cyanessigsäure mit dem gleichen Gewichte trockenem gepulvertem Methylharnstoff und fügt dazu noch 20 g Pyridin. Hierauf erwärmt man gelinde, bis eine klare Lösung entstanden ist, kühlt wieder ab und läßt ganz langsam unter lebhaftem Umschütteln 10 g Phosphoroxychlorid zutropfen. Aus dem unter starker Wärmeentwicklung entstandenen honiggelben, zähen Sirup wird nach dem Erkalten durch Versetzen mit Wasser Cyanacetylmethylharnstoff in fast farblosen Kristallen abgeschieden. Das noch pyridinhaltige Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. Rohprodukt etwa 11 g.

Zur Umlagerung dieses Harnstoffes in das isomere 3-Methyl-4-amino-2,6-dioxypyrimidin werden 4 g des feinst gepulverten Cyanacetylmethylharnstoffes in 12 ccm etwa 20% Natronlauge eingetragen. Die Flüssigkeit erstarrt nach einiger Zeit unter Wärmeentwicklung zu einem Brei feiner, seidenglänzender Nadeln, dem Natriumsalz der cyklischen Verbindung. Durch Übersättigen mit Essigsäure erhält man die Verbindung selbst.

Ausbeute 3—3,5 g.

Zur Verwandlung in das Isonitrosoderivat wird der Körper in heißem Wasser gelöst oder suspendiert und darauf die äquivalente Menge Natriumnitrit und schließlich Essigsäure in geringem Überschusse zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich rot und alsbald beginnt die Abscheidung würfelförmiger, purpurroter Kristalle.

Zur Reduktion des Isonitrosokörpers zum 3-Methyl-4,5-diamino-2,6-dioxypyrimidin trägt man den Körper in eine warme, verdünnte Schwefelammoniumlösung ein, und fügt so lange Schwefelammonium hinzu, bis die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Der Niederschlag wird abgesaugt und das Diamin durch Auflösen in warmer, verdünnter Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak vom Schwefel getrennt.

Ausbeute aus 8 g Isonitrosoverbindung 6—6,5 g Diaminobase.

Zur Überführung in das Formylderivat kocht man die Base mit der ungefähr 4fachen Gewichtsmenge 90% Ameisensäure etwa 2 Stunden lang. Nach dem Erkalten versetzt man die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen Wasser und läßt in der Kälte stehen. Durch Auflösen des Formylkörpers in Natronlauge, welche genau ein Molekül-

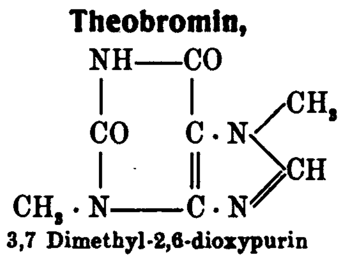
[1]) Ber. 33 (1900) 3039, 3050.

gewicht Natron enthält, und Eindampfen auf dem Wasserbade erhält man das Natriumsalz als gelbliche Kristallkruste. Zur Verarbeitung auf 3-Methylxanthin trocknet man dieses Salz im Trockenkasten bei einer allmählich bis zu 220° gesteigerten Temperatur. Der Rückstand wird in nicht zu viel heißem Wasser gelöst und durch Essigsäure das 3-Methylxanthin in feinen, seidenglänzenden Nädelchen ausgefällt, die nach einmaligem Umkristallisieren in heißem Wasser rein sind.

Ausbeute aus 5 g Formylverbindung 2,5—3 g 3-Methylxanthin.

Eigenschaften: Feine glänzende Nädelchen (aus Wasser) oder kleine, schief abgeschnittene Prismen. Färbt sich beim Erhitzen gegen 360° gelb und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur allmählich, ohne zu schmelzen. Löslich in ca. 350 Teilen siedenden Wassers, noch schwerer löslich in Alkohol.

Theobromin,



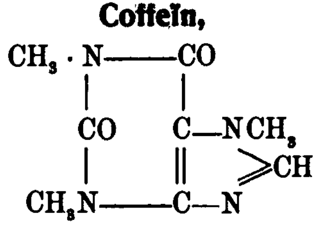
3,7 Dimethyl-2,6-dioxypurin

Theobromin wird technisch aus Kakaobohnen gewonnen. Synthetisch läßt es sich durch Methylierung von 3-Methylxanthin (s. dort) nach E. Fischer und Ach [1]) in folgender Weise erhalten:

Man löst 3-Methylxanthin in der für $1^1/_4$ Mol. berechneten Menge Normalkalilauge, fügt $1^1/_4$ Mol. Jodmethyl hinzu und erwärmt in geschlossenem Gefäß unter andauerndem Schütteln 3 Stunden auf 80°. Nach dem Erkalten hat sich das Theobromin abgeschieden; es kann durch Umkristallisieren leicht gereinigt werden.

Eigenschaften: Kristallinisches Pulver von bitterem Geschmack, das bei vorsichtigem Erhitzen (gegen 290°) unzersetzt sublimiert. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

Coffeïn,



Teïn, 1,3,7-Trimethyl-2,6-dioxypurin

Coffeïn wird technisch aus dem Teestaub dargestellt. Tee wird zu

[1]) Ber. 31 (1898) 1987.

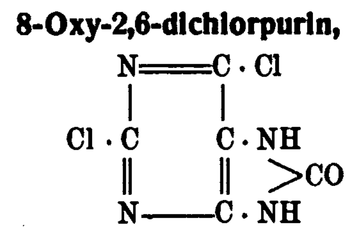
diesem Zwecke durch Auskochen mit heißem Wasser erschöpft. Man dampft die Auszüge stark ein, fällt die Gerbsäure mit Kalkmilch und zieht das Filtrat mit Alkohol aus. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt Rohcoffeïn, welches in Wasser unter Zusatz von Tierkohle gelöst und durch Umkristallisieren gereinigt wird.

Die Synthese geht von 8-Methylxanthin[1]) aus. Nach E. Fischer und Ach[2]) löst man 3-Methylxanthin in $2^1/_4$ Mol. Normalkalilauge, fügt $2^1/_4$ Mol. Jodmethyl hinzu und erhitzt 3 Stunden unter Schütteln auf 80°. Man engt die Flüssigkeit dann stark ein, übersättigt mit kaltem Alkali, extrahiert mit Chloroform und reinigt das Produkt ohne Schwierigkeit durch Umkristallisieren aus Benzol.

Die Ausbeute beträgt über 100% des angewandten Methylxanthins.

Eigenschaften: Farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 239°, welche schwach bitteren Geschmack besitzen. Je 100 Teile Wasser lösen bei 15—17° 1,35 Teile; Alkohol (85proz.) 2,3 Teile; Alkohol (absolut) 0,61 Teile; Äther (absolut) 0,044 Teile; Chloroform 12,97 Teile wasserfreies Coffeïn.

8-Oxy-2,6-dichlorpurin,



Nach E. Fischer[3]) mischt man 1 Teil scharf getrocknetes harnsaures Kalium gut mit 1,2 Teilen Phosphoroxychlorid und erhitzt im geschlossenen Gefäß 6 Stunden auf 160—170°. Im kleinen bringt man zweckmäßig harnsaures Kalium und Oxychlorid schichtenweise ins Einschmelzrohr und schüttelt nach dem Zuschmelzen kräftig durch. Nach dem Erkalten ist noch ziemlich starker Druck im Gefäß. Man zersetzt die dunkel gefärbte, zusammengebackene Masse mit Wasser und saugt das abgeschiedene Produkt ab. Zur Zerstörung der Nebenprodukte trägt man die auf dem Wasserbade getrocknete Masse in 4—6 Teile heiße Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) portionsweise ein und kocht 20—30 Minuten über freier Flamme. Dabei bleibt das Oxydichlorpurin zum größten Teile ungelöst. Der Rest scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser ab. Man erhält so ein gelb gefärbtes, fein kristallinisches Pulver.

Die Ausbeute beträgt 40—50% des angewandten harnsauren Kaliums.

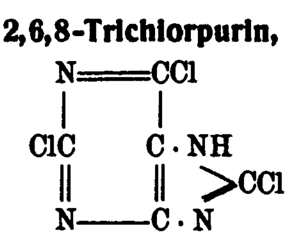
[1]) C. 1904 I. 1430.
[2]) Ber. 31 (1898) 1997; s. auch W. Traube, Ber. 33 (1900) 3035; Ann. 331 (1904) 46.
[3]) Ber. 30 (1897) 2209.

Für die weitere Reinigung dient das schön kristallisierende Ammoniumsalz, welches am besten in alkoholischer Lösung bereitet wird. Man suspendiert das gepulverte Oxydichlorpurin in etwa der 24fachen Gewichtsmenge siedenden Alkohols und fügt dann alkoholisches Ammoniak hinzu, bis das Purin unter Zurücklassung von einigen braunen Flocken in Lösung gegangen ist. Dann kocht man noch mit etwas Tierkohle und filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in großen, ganz schwach gelb gefärbten Blättern ab. Wird die Kristallisation durch starke Abkühlung gefördert, so beträgt die Ausbeute etwa $^2/_3$ des angewandten Oxydichlorpurins. Der Rest desselben wird aus der Mutterlauge durch Eindampfen und abermalige Kristallisation gewonnen. Aus dem Ammoniumsalz macht man durch Lösen in Wasser und Ansäuern das Oxydichlorpurin frei.

Ausbeute 32—40% des angewandten harnsauren Kaliums.

Eigenschaften: Kleine farblose Prismen, die erst oberhalb 350° beginnen, schwach braun zu werden ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser; löslich in ca. 120 Teilen siedendem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

2,6,8-Trichlorpurin,



Nach E. Fischer[1]) wird fein gepulvertes 8-Oxy-2,6-dichlorpurin mit der 70fachen Menge Phosphoroxychlorid im geschlossenen Gefäß 4 Stunden im Ölbade auf 150—155° unter möglichst häufiger Bewegung der Masse erhitzt. Zum Schluß der Operation muß eine klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung entstanden sein. Verdampft man dieselbe jetzt im Vakuum, bis das Phosphoroxychlorid möglichst vollständig entfernt ist, so bleibt ein amorpher Rückstand, welcher beim Schütteln mit kaltem Wasser kristallinisch wird. Das farblose Produkt wird filtriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Seine Menge beträgt fast ebensoviel wie diejenige des angewandten Oxydichlorpurins. Man zieht die Substanz zunächst mit der 5fachen Gewichtsmenge Äther aus, wobei der größte Teil in Lösung geht. Nach dem Verdampfen des Äthers wird der kristallisierende Rückstand mit der 60fachen Menge Wasser ausgekocht, wobei das Trichlorpurin anfangs schmilzt und sich völlig löst, während ein ihm beigemengter Fremdkörper als feste Masse zurück-

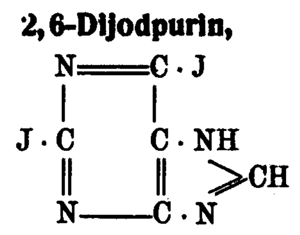
[1]) Ber. 30 (1897) 2221.

bleibt. Aus der beiß filtrierten Flüssigkeit kristallisiert beim Erkalten das Trichlorpurin in feinen farblosen Blättchen, welche schon fast rein sind. Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen bei 110° ungefähr 65% von der des angewandten Oxychlorpurins.

Zur völligen Reinigung löst man das Produkt in der 4fachen Menge warmen Wassers unter Zusatz von Ammoniak. Beim Erkalten scheidet sich das Ammoniumsalz in langen, größtenteils zu kugelförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Dieselben werden nach dem Abkühlen auf 0° filtriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Man löst das Salz wieder in warmem Wasser, kühlt ab und übersättigt, bevor die Kristallisation beginnt, mit Salzsäure. Dann kristallisiert das reine Trichlorpurin in schönen großen Blättern. Der Verlust, welchen man bei dieser Reinigung erleidet, beträgt kaum mehr als 5%.

Eigenschaften: Große Blätter, welche lufttrocken 5 Mol. Kristallwasser enthalten, das bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° völlig entweicht. Die trockene Substanz beginnt beim raschen Erhitzen gegen 180° zu sintern und zersetzt sich zwischen 184 und 186° unter plötzlichem Schmelzen und starker Gasentwicklung. Löslich in ca. 70 Teilen heißen Wassers.

2, 6-Dijodpurin,



Nach E. Fischer[1]) werden 3 g getrocknetes und fein gepulvertes Trichlorpurin mit 30 g stark gekühlter, farbloser Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) und überschüssigem, gepulvertem Jodphosphonium 12 Stunden bei 0° geschüttelt und nochmals 12 Stunden bei derselben Temperatur aufbewahrt. Es tritt dabei nicht Lösung ein; trotzdem erfolgt eine völlige Umwandlung der Chlorverbindung. Die bräunliche Flüssigkeit wird samt dem Niederschlag in 90 ccm eiskaltes Wasser eingegossen und der schwach gelblich gefärbte, ungelöste Körper nach einigem Stehen in Eis filtriert. Er enthält das Dijodpurin. Man löst ihn in ca. 60 ccm sehr verdünntem, heißem Ammoniak; beim Wegkochen des Ammoniaks fällt dann das Dijodpurin als schwach gelbes, kristallinisches Pulver aus.

Die Ausbeute beträgt 65—70% der Menge des angewandten Trichlorpurins.

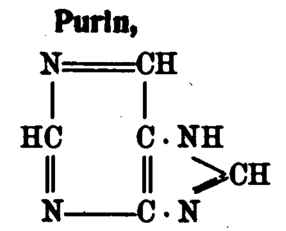
[1]) Ber. 31 (1898) 2561.

Zur völligen Reinigung dient die Überführung in das Ammoniumsalz. Zu seiner Bereitung suspendiert man die Jodverbindung in der 10fachen Menge heißen Wassers, fügt starkes Ammoniak bis zur völligen Lösung hinzu und behandelt die heiße Lösung mit Tierkohle. Aus dem erkalteten Filtrat kristallisiert das Ammoniumsalz langsam in glänzenden, ziemlich kompakten, flächenreichen Formen. Ist das Kristallisat noch gelb, so wird es nach Entfernung der Mutterlauge von neuem in heißem verdünntem Ammoniak gelöst und durch abermalige Behandlung mit Tierkohle völlig entfärbt. Löst man das reine Salz wieder in verdünntem Ammoniak und versetzt heiß mit Schwefelsäure, so fällt das reine Dijodpurin als farbloses Pulver aus.

Ausbeute 40% der Menge des Trichlorpurins.

Eigenschaften: Farbloses kristallinisches Pulver, welches gegen 224° unter Zersetzung schmilzt. Löslich in etwa 800—900 Teilen siedendem Wasser und etwa 65 Teilen siedendem Alkohol.

Purin,



Die Darstellung von Purin kann nach E. Fischer[1]) in folgender Weise geschehen: 1 Teil sorgfältig gereinigtes Dijodpurin wird in 900 Teilen heißen Wassers gelöst und mit 6 Teilen Zinkstaub am Rückflußkühler gekocht. Es empfiehlt sich, während dieser Zeit einen ziemlich lebhaften Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit zu leiten, um einerseits die Luft abzuhalten und anderseits das Absetzen des Zinkstaubes zu verhindern. Nach Beendigung der Operation ist das Purin vollständig als unlösliche Zinkverbindung gefällt, während die Flüssigkeit das Halogen als Jodzink enthält. Dieser Umstand erleichtert die Isolierung der Verbindung; denn es genügt, das Ungelöste abzufiltrieren, mit ungefähr der 5fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade zu erhitzen und $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden mit Schwefelwasserstoff zu behandeln. Dadurch wird die Zinkverbindung zerlegt und die filtrierte Flüssigkeit enthält das Purin fast frei von anorganischen Substanzen. Beim Verdampfen im Vakuum bleibt es als nahezu farblose Masse zurück. Es wird zunächst in wenig warmem Wasser gelöst und die Flüssigkeit 12 Stunden der Kristallisation überlassen. Dabei scheidet sich in ge-

[1]) Ber. 31 (1898) 2564.

ringer Menge ein chlorhaltiges Produkt ab, wenn das für den Versuch verwendete Dijodpurin nicht ganz sorgfältig gereinigt war. Die Mutterlauge wird abermals im Vakuum verdampft. Die Ausbeute an dem hierbei resultierenden Rohpurin beträgt etwa 20% der Menge des angewandten Jodkörpers oder 65% der Theorie.

Das Präparat enthält noch kleine Mengen einer Jodverbindung, von welcher es am besten durch Verwandlung in das Nitrat befreit wird. Man erwärmt zu diesem Zweck die Rohbase mit der 5fachen Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,16) rasch bis zum Sieden und fügt dann, um die weitere Einwirkung der Salpetersäure zu verhindern, das doppelte Volumen Alkohol hinzu. Beim Abkühlen kristallisiert das Purinnitrat; dasselbe wird nach einstündigem Verweilen der Flüssigkeit in einer Kältemischung filtriert. Das Salz ist gelbbraun gefärbt, und seine Menge beträgt etwa 22—25% von der des angewandten Dijodpurins. Es wird zunächst in wenig heißem Wasser gelöst, mit etwas Tierkohle gekocht und filtriert; das Filtrat wird mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrat alsbald in kleinen, noch gelb gefärbten, kugeligen Kristallaggregaten ab. Da die völlige Entfärbung der Substanz durch weitere Kristallisation nicht gelingt, so wird das Salz zur Umwandlung in die Base in warmem Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung der doppelten Menge reinen Barythydrates versetzt. Hierbei entsteht ein geringer flockiger Niederschlag, welcher abfiltriert wird. Die gelbe Mutterlauge wird zunächst zur Entfernung des Barytes mit Kohlensäure behandelt, dann zur Beseitigung der färbenden Verunreinigung mit Tierkohle gekocht, und das schließlich resultierende, ganz schwach gelbe Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Beim Auskochen des Rückstandes mit Alkohol geht das Purin leicht in Lösung, während Bariumnitrat zurückbleibt. Die alkoholische Flüssigkeit hinterläßt die Base beim Verdampfen als schwach gefärbte, kristallinische Masse, welche nahezu rein ist. Ein ganz farbloses Präparat gewinnt man darauf am raschesten durch Umkristallisieren aus Toluol. Zu dem Zweck kocht man mit der 500fachen Menge dieses Lösungsmittels etwa $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler, läßt das Filtrat durch Abkühlen kristallisieren und benutzt die Mutterlauge, um den Rest der Rohbase auszulaugen. Bei dieser Operation bleibt die gelbe Beimengung des Purins ungelöst.

Ausbeute aus 35 g Dijodpurin nur 2 g reines Purin.

Eigenschaften: Farblose, mikroskopisch kleine Nädelohen aus Toluol), die bei 211—212° (korr. 216—217°) schmelzen, naehdem sie vorher schwach sintern. Sehr leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol, weniger in heißem Essigester und Aceton.

2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin,

$$\begin{array}{lcl}
\begin{array}{rcl} & NH-CO & \\ & | \quad\;\; | & \\ HN{=}C & & CH\cdot NH_2 \\ & | \quad\;\; | & \\ & NH-C{=}NH & \end{array}
& \text{bzw.} &
\begin{array}{rcl} & N{=}C\cdot OH & \\ & | \quad\; | & \\ H_2N\cdot C & & C\cdot NH_2 \\ & \| \quad\; \| & \\ & N-C\cdot NH_2 & \end{array}
\end{array}$$

Zur Darstellung von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin geht man von Guanidin ans, das man mit Cyanessigester zn Cyanacetylguanidin kondensiert:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & NH_2 & & COOC_2H_5 & & & NH-CO \\
 & | & & | & & & | \qquad | \\
HN{=} & C & + & CH_2 & = C_2H_6O + & HN: & C \qquad CH_2 \\
 & | & & | & & & | \qquad | \\
 & NH_2 & & CN & & & NH_2 \quad CN
\end{array}$$

Letztere Verbindung wird in 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin umgewandelt:

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} NH-CO \\ | \qquad | \\ HN:C \qquad CH_2 \\ | \qquad | \\ NH_2 \quad CN \end{array}
& \rightarrow &
\begin{array}{c} NH-CO \\ | \qquad | \\ HN:C \qquad CH_2 \\ | \qquad | \\ NH-C{=}NH \end{array}
\end{array}$$

Dieses wird durch salpetrige Säure in eine Isonitrosoverbindung verwandelt,

$$\begin{array}{c} NH-CO \\ | \qquad | \\ NH:C \qquad C{=}NOH \\ | \qquad | \\ NH-C:NH \end{array}$$

die sich leicht zum 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin reduzieren läßt.

Die ganze Synthese verläuft in den einzelnen Phasen sehr glatt und ist leicht auszuführen. Nach W. Traube[1]) verfährt man folgendermaßen:

40 g Guanidinchlorhydrat werden in nicht zu viel absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung vermischt man mit der Auflösung von 10 g Natrium in absolutem Alkohol, filtriert vom Chlornatrium ab und setzt 48 g Cyanessigester zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich bald ziemlich stark und es beginnt die Ausscheidung eines kristallinischen Niederschlages. Nach 5—6 Stunden filtriert man diesen, der aus fast reinem Cyanacetylguanidin besteht, ab und gewinnt durch Eindampfen des Filtrates das gleichzeitig entstandene 2,4-Diamino-6-oxypyrimidin.

[1]) Ber. 33 (1900) 1371.

Sowohl das Cyanacetylguanidin als auch das Pyrimidinderivat können durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt werden.

Zur Überführung des Cyanacetylguanidins in das isomere Pyrimidinderivat trägt man es in stark verdünnte, heiße, wässerige Natronlauge ein und erhitzt rasch weiter bis zum Sieden, kühlt dann ab und versetzt mit Schwefelsäure in geringem Überschuß, wodurch das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Sulfat der zyklischen Base gefällt wird. Auch das bei der Reaktion zwischen Guanidin und Cyanessigester direkt entstehende Pyrimidin gewinnt man für die weitere Verarbeitung zweckmäßig als Sulfat, indem man die, wie oben erwähnt, nach dem Abfiltrieren des Cyanacetylguanidins verbleibende alkoholische Flüssigkeit eindampft und dann mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser versetzt. Das Sulfat läßt sich aus Wasser umkristallisieren.

Löst man das Sulfat des 2,4-Diamino-6-oxypyrimidins in siedendem Wasser und fügt Natriumnitritlösung im Überschuß zu, so scheidet sich fast augenblicklich die Isonitrosoverbindung als schön rosenroter Niederschlag aus, der in Wasser kaum löslich ist. Da das schwefelsaure Salz des Diaminooxypyrimidins auch in heißem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so kann man bei der Verarbeitung größerer Quantitäten zur Vermeidung allzu großer Flüssigkeitsmengen dem Lösungswasser Natriumacetat zusetzen, was die Löslichkeit des Sulfates bedeutend erhöht. Die Reaktion der salpetrigen Säure tritt dann aber erheblich langsamer ein und es ist in manchen Fällen nötig, zur Vervollständigung derselben zum Schluß noch etwas verdünnte Schwefelsäure der Flüssigkeit zuzufügen.

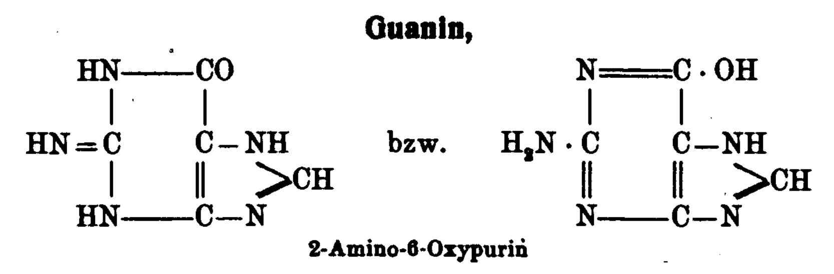
Zur Reduktion des Isonitrosokörpers trägt man denselben fein gepulvert in die etwa 15—20fache Menge heißen Wassers ein und fügt allmählich die 3fache Menge (auf angewendete Isonitrosoverbindung berechnet) käuflicher Ammoniumsulfidlösung kalt hinzu. Man erhitzt dann vorsichtig weiter bis zum Beginn der Reaktion, die unter lebhaftem Aufwallen und Abscheidung von viel Schwefel eintritt, bevor der Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht ist. Schließlich erhitzt man zum Sieden und kocht, bis der Schwefelwasserstoff vertrieben ist; doch muß man sich überzeugen, ob der Schwefelniederschlag rein gelb ist oder noch Teilchen des roten Isonitrosokörpers beigemengt enthält. Ist letzteres der Fall, so muß noch etwas Schwefelammonium zugesetzt werden. Ist die Reduktion beendet, so saugt man vom Schwefel ab und läßt das Filtrat erkalten. Es scheidet sich dann aus demselben, falls es nicht zu verdünnt ist, der größte Teil der Triaminoverbindung als schweres, mehr oder weniger gelb gefärbtes Kristallpulver ab. Aus dem Filtrat von diesem gewinnt man den Rest des gebildeten Triamins durch Zusatz von Schwefelsäure als schwer lösliches Sulfat.

Man kann die Base aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und ein wenig eines passenden Reduktionsmittels, z. B. farblosen Schwefelammoniums, umkristallisieren und erhält sie dann fast rein in beinahe farblosen Kristallen. Sehr leicht ist das Sulfat der Verbindung rein zu erhalten durch Umkristallisieren aus heißem Wasser.

Ausbeute: Aus 40 g Guanidinchlorhydrat und der nötigen Menge Cyanessigester erhält man im ganzen 45 g 2,4-Diamino-oxypyrimidinsulfat (60% der Theorie), die ungefähr 37—38 g Isonitrosoverbindung (nahezu die theoretische Menge) liefern. Aus 20 g Isonitrosoverbindung werden 10,5 g freie Triaminobase und die gleiche Menge Sulfat derselben erhalten (ca. 90% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die sich aus heißem Wasser umkristallisieren lassen. Ihre Lösung ist sehr luftempfindlich und färbt sich z. B. in Gegenwart von Ammoniak an der Luft augenblicklich intensiv violett.

Guanin,



2-Amino-6-Oxypurin

I. Aus Guano

Guano wird nach Strecker[1]) in Wasser verteilt, allmählich mit Kalkmilch versetzt und zum Kochen erhitzt. Die braune Lösung wird durch ein Coliertuch abgeseiht. Man wiederholt dieses Verfahren, solange die Flüssigkeit sich noch färbt, wodurch die färbende Substanz neben großen Mengen von Ammoniak, flüchtigen Säuren und anderem in Lösung gebracht wird, während Guanin und Harnsäure beinahe vollständig zurückbleiben. Der Rückstand wird hierauf mit Soda wiederholt ausgekocht, solange die Lösungen noch auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag geben. Die vereinigten Lösungen werden mit Natriumacetat und dann bis zur stark sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt, wobei ein Gemisch von Guanin und Harnsäure ausfällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen und siedend heiß mit mäßig verdünnter Salzsäure behandelt, worauf man die Lösung von der Harnsäure abfiltriert und zur Kristallisation eindampft.

Die dann abgeschiedenen Kristalle von Guaninchlorhydrat enthalten stets Harnsäure beigemengt; man scheidet daraus das Guanin

[1]) Ann. 118 (1861) 152.

durch Kochen mit verdünntem Ammoniak ab und löst es in starker Salpetersäure kochend auf, wodurch die beigemengte Harnsäure zerstört wird, so daß beim Erkalten sich reine, nur gelblich gefärbte Kristalle von salpetersaurem Guanin absetzen. Durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak gewinnt man daraus schwach gelblich gefärbtes Guanin.

II. Synthetische Darstellung

Nach W. Traube[1]) geht man von 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin (das nicht ganz rein sein muß) oder von dessen schwefelsaurem Salz aus.

Man löst die Base bzw. das Sulfat unter Zusatz der äquivalenten Menge ameisensauren Natriums in der 8—10fachen Menge etwa 90proz. Ameisensäure und kocht 4—5 Stunden in einem Kolben am Rückflußkühler. Bisweilen scheidet sich ein Teil des gebildeten Guanins schon während des Kochens, vermutlich an Ameisensäure gebunden, aus und verursacht dann heftiges Stoßen. Man tut in diesem Falle gut daran, vom Niederschlag abzufiltrieren und das Filtrat von neuem zu kochen.

Will man prüfen, ob alles Triaminooxypyrimidin in Guanin übergegangen ist, so verdampft man eine kleine Probe des Reaktionsgemisches auf einem Uhrglas auf dem Wasserbade zur Trockene, setzt zum Rückstand einige Tropfen rauchender Salpetersäure und dampft von neuem ein, um zu sehen, ob nunmehr ein rein gelb gefärbter Rückstand hinterbleibt. Ist dies der Fall, so ist kein Triamin mehr vorhanden, dessen Gegenwart sich dadurch zu erkennen gibt, daß der beim Abdampfen mit Salpetersäure verbleibende Rückstand nicht rein gelb, sondern an den Rändern rot und violett gefärbt ist.

Ist die Umwandlung in Guanin beendet, so wird der Inhalt der Schale auf einem Wasserbade zur Trockene gebracht, der Rückstand in nicht zu verdünnte Schwefelsäure eingetragen und erhitzt, bis völlige Lösung erfolgt ist. Darauf wird noch einige Zeit unter Zusatz von Tierkohle weiter gekocht, schließlich filtriert und aus dem Filtrat durch Ammoniak noch etwas gelb gefärbtes Guanin ausgefällt. Zur völligen Reinigung wird dieses unter Zusatz von Tierkohle abermals in verdünnter Schwefelsäure gelöst und aus der filtrierten Flüssigkeit beim Erkalten als Sulfat gewonnen. Aus der Lösung des letzteren wird nunmehr durch Ammoniak chemisch reines Guanin niedergeschlagen.

Aus 10 g 2,4,5-Triamino-6-oxypyrimidin erhält man 7—8 g Guanin.

Eigenschaften: Amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist.

---

[1] Ber. 33 (1900) 1378.

Uroxansäure,

$$\begin{array}{l} COOH \\ H_2N \cdot CO \cdot NH \searrow \quad | \\ > C \\ H_2N \cdot CO \cdot NH \nearrow \quad | \\ COOH \end{array}$$

Diureidomalonsäure

Uroxansäure wird als Abbauprodukt der Harnsäure bei deren Oxydation in alkalischer Lösung erhalten. Man verfährt nach H. Biltz und R. Strobl[1]) folgendermaßen:

Ein dünner Brei von 100 g roher Harnsäure, die anstelle der teuereren reinen Harnsäure gut verwendet werden kann, und 250 ccm warmem Wasser wird in eine lauwarme Lösung von 200 g Stangenkali (fast 5 Mol. KOH) in 2 Liter Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei sich die Harnsäure leicht auflöst. Die erhaltene Lösung kommt in einen 5-Liter-Stutzen und wird mit Eiswasser gekühlt. Bei etwa 3° läßt man zu ihr unter Mischen mit einem Rührwerk eine Lösung von 62 g Kaliumpermanganat in 1,4 Liter Wasser im Laufe von etwa einer Stunde einfließen. Nach 4—5stündigem Stehen wird die Flüssigkeit durch eine große Nutsche mit einer Einlage aus Filtrierpapiermasse vom abgeschiedenen Mangandioxydhydrat abgesaugt und die Filtermasse gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad auf 400 ccm eingeengt, von einer geringen Abscheidung von Mangandioxydhydrat abfiltriert und dann zur Kristallisation abgekühlt. Man filtriert die Substanz ab und dampft die Mutterlauge ein, wodurch noch einige Gramm uroxansaures Kalium erhalten werden. Das Rohprodukt läßt sich durch Umkristallisieren auf 180—200 ccm Wasser von 80—90° reinigen. Die dabei abfallende Mutterlauge liefert beim Ansäuern etwas freie Uroxansäüre. Die Überführung des kristallisierten Kaliumsalzes in die freie Säure geschieht mit quantitativer Ausbeute dadurch, daß man das Salz in heißem Waser löst (je 10 g in 100 ccm Wasser), auf 40° erkalten läßt und mit Salzsäure stark ansäuert. Sofort oder nach einigem Reiben der Gefäßwand scheidet sich die Uroxansäure als schweres Kristallpulver ab. Umkristallisieren läßt sich die freie Säure nicht, da sie sich schon in Wasser von 60° unter Kohlendioxydabspaltung zersetzt, in den üblichen organischen Lösungsmitteln aber nicht löslich ist.

Ausbeute: Durchschnittlich 55 g des Kaliumsalzes, d. i. 27% der berechneten Menge.

---

[1]) Ber. 53 (1920) 1952.

Eigenschaften: Die freie Uroxansäure kristallisiert in sternförmigen Gebilden von kleinen, undeutlichen Tetraedern. Zersetzungspnnkt 162° (unter Aufschäumen).

Cyanwasserstoff, HCN

Blausäure

I. Darstellung von wasserfreier Blausäure aus Ferrocyankalium

Nach Gattermann[1]) verfährt man folgendermaßen:

In einem Rundkolben von ca. 2 Liter Inhalt werden 200 g nicht allzu fein zerstoßenes Ferrocyankalium mit einem erkalteten Gemisch von 160 g konz. Schwefelsäure und 280 g Wasser übergossen. Der Kolben wird mit einem sehr gut schließenden Kautschukstopfen versehen, in den eine mit Quecksilber gefüllte, dicht unter dem Korke endigende Sicherheitsröhre und eine breite Glasröhre von etwa 1 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, welche als Rückflußkühler dient, gut schließend eingesetzt werden. Die bei nicht zu starkem Erhitzen (Sandbad oder Asbestteller) entweichenden Blausäuredämpfe passieren von hier aus noch ein engeres, nach unten laufendes Glasrohr, welches mit einem System von 3 Chlorcalciumröhren in Verbindung steht. Damit sich die Blausäure nicht schon in diesen kondensiert, werden sie in ein mit Wasser von 40° gefülltes Gefäß fast vollständig eingetaucht. Den Abschluß dieser Trockenröhren bildet ein Dreiwegehahn, der den Zweck hat, zu jeder beliebigen Zeit den Kolben mit der Abzugsöffnung verbinden zu können. Die aus den Chlorcalciumröhren entweichende Blausäure wird in einem gut wirkenden Liebigschen Kühler kondensiert und in einem mit dem Kühler durch einen Gummistopfen verbundenen und mit Eis (nicht mit Kältemischung) gut gekühlten Gefäß, das mit der Abzugsöffnung in Verbindung steht, aufgefangen.

Wegen der großen Giftigkeit der Blausäure darf die Darstellung nur unter einem gut wirkenden Abzug vorgenommen werden. Da Gemische von Blausäuregas und Luft explosiv sein können, darf die Lockflamme unterm Abzug nicht angezündet werden, wenn nicht die Vorlage gut gekühlt ist.

II. Darstellung von wasserfreier Blausäure aus Cyannatrium

Benötigt man größere Mengen wasserfreier Blausäure, so kann man sie billiger aus Cyannatrium gewinnen. Folgende Arbeitsweise von K. Ziegler[2]) hat sich gut bewährt:

---

[1]) Ann. 357 (1907) 318.

[2]) Ber. 54 (1921) 110.

Ein zunächst leerer, 5 Liter fassender Glasballon, der in einem Sandbad fest eingeklammert steht, ist mittels eines gut schließenden, dreifach durchbohrten Gummistopfens verschlossen. Durch die erste Bohrung führt der Gattermannsehe Luftkühler a, der weiter mit der im vorausgehenden angegebenen Apparatur in Verbindung steht. Durch die zweite Bohrung führt ein Tropftrichter b, durch die dritte das Quecksilbersicherheitsrohr c, das unten durch ein seitlich angeschmolzenes Röhrchen d und einen guten, starkwandigen Gummischlauch e mit einem zweiten Tropftrichter in Verbindung steht. Die unteren Enden des Tropftrichters und des Sicherheitsrohres liegen dicht beieinander. Unmittelbar unter ihnen ist ein kleines Trichterchen f von 3—4 cm oberer Weite mittels eines starken Drahtes an dem Gummistopfen befestigt. Das etwas verlängerte Abflußrohr des Trichterchens ist U-förmig nach oben gebogen, so daß die Mündung etwa 0,5—1 cm unter dem oberen Triohterrand zu liegen kommt. Von den beiden Tropftrichtern wird der eine mit konzentriertester Cyannatrium-Lösung, der andere mit der äquimolekularen Menge mäßig verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) gefüllt.

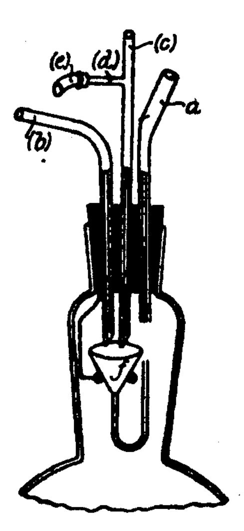


Abb. 7
Aus Ber. 54 (1921) 110

Nachdem die Apparatur unter Beobachtung der von Gattermann gegebenen Sicherheitsvorschriften zusammengestellt ist, bringt man die Blausäureentwicklung durch Zusammenfließenlassen des Cyanids und der Säure in Gang. Die Reaktion findet schon fast vollständig in dem Trichterchen statt. Da die verbrauchte Bisulfatlauge sofort abfließt, kommen stets frische Mengen Schwefelsäure und Cyanid zur Umsetzung. Durch Regelung der Tropfgeschwindigkeit kann man die Stärke des Blausäurestroms auf jedes gewünschte Maß einstellen. Außer dem zeitweiligen Auffüllen von Cyanidlösung und Schwefelsäure bedarf der Apparat keinerlei Wartung.

Ist schließlich alles in den Glaskolben eingeflossen, so treibt man die letzten Anteile der Blausäure durch Anwärmen des Kolbeninhalts bis zum Sieden in die Vorlage über.

Auf die angegebene Weise kann man bequem bis zu 1 kg Natriumcyanid auf einmal verarbeiten. Die hieraus erhaltene Blausäure wiegt 500 g, d. s. 90% der Theorie. Sie kostet nur $^1/_3$—$^1/_4$ der nach dem alten Verfahren aus Ferrocyankalium bereiteten Säure.

Bei der Darstellung solcher Mengen schaltet man zweckmäßig vor die Gattermannschen Trockenröhren eine leere, gleichfalls in angewärmtem Wasser stehende, leere Waschflasche, die schon die Haupt-

menge der Feuchtigkeit aufnimmt. Auch kann man den oberen Teil der Waschflasche noch mit Chlorcalcium anfüllen, das dann durch einen in der Mitte der Flasche angebrachten Glaswollenbausch gehalten wird.

Will man die Blausäure einige Zeit aufheben, so schmilzt man sie am besten zusammen mit etwas gekörntem Chlorcalcium ein. So bleibt sie stets monatelang wasserhell und klar, während die Säure ohne diesen Zusatz sich oft nach kurzer Zeit gelb färbt oder gar unter Bildung von Azulmsäure völlig verändert.

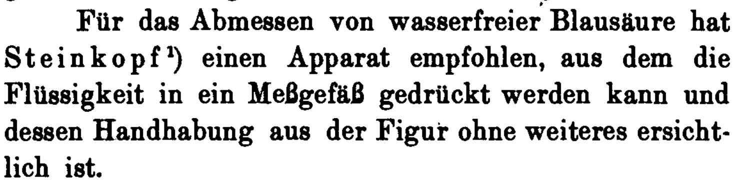


Abb. 8

Für das Abmessen von wasserfreier Blausäure hat Steinkopf[1]) einen Apparat empfohlen, aus dem die Flüssigkeit in ein Meßgefäß gedrückt werden kann und dessen Handhabung aus der Figur ohne weiteres ersichtlich ist.

Eigenschaften: Farblose charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 26,5°; erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei —14°. Brennt mit violetter Flamme. In vollkommen reinem Zustand ist die Säure ganz beständig. In Gegenwart einer Spur von Ammoniak (Cyanammonium) zersetzt sie sich aber unter Abscheidung brauner Azulmsäure. Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.

III. Darstellung von wässeriger Blausäure

Zur Darstellung wässeriger Blausäure verfährt man wie oben, unterläßt aber die Einschaltung der Trockenröhren und fängt das Gas in Wasser auf.

Spez. Gewichte verschieden konzentrierter wässeriger Blausäurelängen:

Gewichtsproz. HCN	Spez. Gew.	Gewichtsproz. HCN	Spez. Gew.
1	0,9988	9	0,9811
2	0,9974	10	0,9781
3	0,9958	11	0,9749
4	0,9940	12	0,9716
5	0,9919	13	0,9681
6	0,9895	14	0,9645
7	0,9869	15	0,9608
8	0,9840	16	0,9570

Acetonitril, $H_3C \cdot C \equiv N$

Methylcyanid

Nach Walden[2]) verfährt man zur Darstellung von Acetonnitril folgendermaßen:

[1]) Chem. Ztg. 34 (1910) 1319.

[2]) Ber. 40 (1907) 3215.

65 g gepulvertes Cyankalium (1 Mol.) wird in etwa 50—60 g Wasser nahezu gelöst; zu dieser Lösung bringt man in 3 Portionen 126 g Dimethylsulfat (1 Mol.), wobei jedesmal intensiv geschüttelt wird. Die Wechselwirkung tritt hierbei ohne äußere Wärmezufuhr ein; man muß sogar für Kühlung durch Eiswasser Sorge tragen, da bei schnellem Arbeiten die Reaktionswärme das gebildete Acetonitril zum Sieden bringt. Die milchige Flüssigkeit wird alsdann im kochenden Wasserbade fraktioniert destilliert, wobei zwischen 76—82° an rohem (wässerigem) Acetonitril etwa 41 g übergehen. Die im Kolben verbleibende wässerige Salzlösung wird vorsichtig mit weiteren 65 g (1 Mol.) Cyankalium versetzt und im Wasserbade am Kühler erwärmt. Der Kolben muß groß gewählt und die Erwärmung gelinde gesteigert werden, da durch die Reaktionswärme leicht ein zu stürmischer Verlauf der Umsetzung (Überschäumen) bewirkt wird. Durch Abkühlen und neues Erwärmen kann die Reaktionsgeschwindigkeit leicht geregelt werden. Bei richtiger Führung des Prozesses genügt die Selbsterwärmung des Gemisches, um ein gleichmäßiges Abdestillieren des Acetonitrils auch ohne äußere Erwärmung zu bewirken. Wenn die Destillation nachläßt, wird der Kolben in ein siedendes Wasserbad versenkt und alles bis zum Erstarren des Kolbeninhaltes abdestilliert. Das zwischen 77—82° übergehende Destillat wiegt wiederum 40—44 g. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

Zur Reindarstellung trocknet man die Flüssigkeit mit Pottasche und fraktioniert sie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur zu Kristallen vom Schmp. —41° erstarrt. Sdp. 81—82°. Spez. Gew. 0,7891 (bei 15°). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus konz. Lösung durch Salze, z. B. Pottasche, abgeschieden.

Propionitril, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$

Nitril der Propionsäure; Propannitril.

Die Darstellung von Propionitril geschieht nach Walden[1]) ganz analog derjenigen des Acetonitrils, jedoch unter Anwendung von Diäthylsulfat anstelle des Dimethylsulfates. Die Reaktion verläuft weniger stürmisch und erfordert Wärmezufuhr von außen.

Eigenschaften: Ätherisch riechende Flüssigkeit vom Sdp. 97° und vom spez. Gew. 0,80101 bei 0°. In Wasser ziemlich leicht löslich; wird durch Chlorcalcium aus der Lösung wieder ausgeschieden.

---

[1]) Ber. 40 (1907) 3216.

Isovaleronitril

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\underset{H}{C}-CH_2\cdot CN$$

Isobutylcyanid

Nach Erlenmeyer und Hell[1]) werden 300 g Isobutyljodid mit 98 g Cyankalium, 98 g Alkohol und 25 g Wasser am Rückflußkühler 3 Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit ist die Umsetzung zum größten Teil beendigt. Man läßt erkalten und gießt die braun gefärbte Lösung vom ausgeschiedenen Jodkalium ab. Den Alkohol destilliert man auf dem Wasserbade ab, wobei sich neue Mengen von Jodkalium abscheiden. Man gießt wieder ab, wäscht mit etwas absolutem Alkohol nach und destilliert hierauf die Flüssigkeit über freier Flamme. Das Destillat, eine ölige Flüssigkeit, enthält noch beträchtliche Mengen Isobutyljodid.

Die Trennung des Nitrils vom Jodid läßt sich am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen ausführen. Es geht hierbei mit den Wasserdämpfen hauptsächlich das Jodid über, während das Cyanid als eine auf dem Wasser schwimmende Ölschicht zurückbleibt, die allerdings noch etwas Jodid enthält.

Die Ölschicht wird nun abgehoben und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Aus der wässerigen Flüssigkeit läßt sich durch Schütteln mit Äther noch eine ziemlich große Menge Cyanid gewinnen.

Das Ganze wird hierauf durch fraktionierte Destillation gereinigt, wobei der größte Teil zwischen 125 und 130° übergeht. Durch häufiges Wiederholen dieser Operation läßt sich ein Produkt erhalten, welches zwischen 126 und 128° siedet. Dasselbe enthält nur Spuren von Jodid.

Eigenschaften: Wasserhelle ölige Flüssigkeit von bittermandelölähnlichem Geruch, die unter 714 mm Druck bei 126—128° siedet. Spez. Gew. 0,8060 (bei 20°).

Allylcyanid, $CH_2{=}CH\cdot CH_2\cdot CN$

Allylcyanid erhält man in guter Ausbeute, wenn man nach einer Vorschrift von R. Breckpot[2]) sorgfältig getrocknetes Cuprocyanid mit etwas weniger als 1 Mol. Allylchlorid 4 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten bildet das Reaktionsprodukt eine viskose Masse eines Additionsproduktes, aus dem man das Nitril durch Destillation im Ölbad isoliert. Rohausbeute ca.

[1]) Ann. 160 (1871) 266.

[2]) Bull. soc. chim. Belg. 39 (1930) 462.

90%. Zur Reinigung trocknet man das Produkt mit Phosphorpentoxyd und rektifiziert es.

Eigenschaften: Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 117—119°.

Cyanessigsäureäthylester,

$$NC—CH_2—C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OC_2H_5\end{matrix}$$

Cyanessigester

Eine nahezu quantitative Ausbeute an Cyanessigester erhält man nach J. K. Phelps und Tillotson[1]) durch zweistündige Behandlung von 50 g Cyanessigsäure mit 200 ccm absolutem Alkohol und 2 g konz. Schwefelsäure.

Zur Darstellung der Cyanessigsäure wird Chloressigsäure unter gelindem Erwärmen in etwa der doppelten Gewichtsmenge Wasser gelöst und mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisiert. Man läßt die Flüssigkeit erkalten und fügt etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) gepulvertes Natriumcyanid hinzu, erwärmt gelinde, kühlt aber sofort durch Zusatz von zerstoßenem Eis ab, wenn sich die Lösung bis gegen 100° erwärmt. Zuletzt wird kurz zum Sieden erhitzt und dann wieder abgekühlt. Nun wird die der angewendeten Menge Natriumcyanid entsprechende Menge Salzsäure zugesetzt, was unter dem Abzug geschehen muß, da etwas freie Blausäure ehtsteht. Um die bei zu starkem Erwärmen eintretende teilweise Verseifung der Cyanessigsäure zu vermeiden, erfolgt das Eindampfen der wässerigen Lösung nicht bei gewöhnlichem Druck, sondern auf dem Wasserbad (60—70°) unter vermindertem Druck. Man dampft die Flüssigkeit vollständig ab, nimmt mit Alkohol auf, filtriert vom ausgeschiedenen Natriumchlorid ab, zerreibt den Rückstand noch mit Alkohol und filtriert wieder. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden dann im Vakuum bei 50—60° vollständig eingedampft. Der aus roher Cyanessigsäure bestehende Rückstand wird wie oben angegeben esterifiziert.

Nach J. K. Phelps und Tillotson[2]) ist für die Darstellung von Cyanessigsäure aus Chloressigsäure wesentlich, daß man mit einem Überschuß von Alkalicyanid arbeitet und daß die alkalische Lösung nicht bei hoher Temperatur eingedampft wird, da sich sonst Natriummalonat bildet.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 207° und vom spez. Gew. 1,0664. Leicht löslich in Ammoniak.

---

[1]) Americ. J. Science 26 (1908) 264.

[2]) Americ. J. Science 26 (1908) 275; s. auch „Organic Synthesis" (1932) S. 249.

Cyanacetamid,

$$NC \cdot CH_2 \cdot C\Big<^{O}_{NH_2}$$

Cyanacetamid wird nach Hesse[1]) am besten in folgender Weise dargestellt:

Man gießt langsam Cyanessigester (1 Mol.) in 28proz. wässeriges Ammoniak (2 Mol.), wobei man beide Reagentien auf 0° abkühlt. Der Ester löst sich auf und scheidet bald eine Kristallmasse ab. Man kühlt nun auf —15° ab, saugt die Substanz ab und wäscht mit Eiswasser, bis nur noch schwacher Ammoniakgeruch wahrnehmbar ist. Dann trocknet man auf Ton an der Luft, zuletzt bei 100°.

Ausbeute 70—80% der Theorie.

Eigenschaften: Weiße hexagonale Platten, die unzersetzt bei 120° schmelzen. Bei der Destillation (auch im Vakuum) zersetzt sich die Substanz. Löslich in 6,5 Teilen kalten Wassers, in 55 Teilen kalten Alkohols; nicht sehr löslich in Äther, Chloroform und Ligroin.

Cyanacetessigsäureäthylester,

$$H_3C \cdot CO \cdot C \begin{cases} H \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CN \end{cases}$$

Nach Michael und Eckstein[2]) verfährt man folgendermaßen:

In eine eisgekühlte Mischung von 10 g Cyanessigsäureäthylester und 14 g Pyridin werden vorsichtig 10,4 g Acetylchlorid eingetropft. Es macht sich sofort eine ziemlich lebhafte Einwirkung bemerkbar, die durch Abkühlen und Schütteln gemildert werden muß. Nach 24stündigem Stehen im Eisschrank ist das Acetylchlorid verbraucht. Die Reaktionsmasse wird nun mit trockenem Äther ausgezogen, der das salzsaure Pyridin ungelöst zurückläßt; doch ist Ausschütteln der Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure notwendig, um die letzten Spuren Pyridin zu entfernen. Die gewaschene ätherische Lösung wird mit kalter 10proz. Natronlauge extrahiert. Die alkalische Lösung ergibt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein schwach gefärbtes Öl, das mit Äther extrahiert und im Vakuum fraktioniert wird.

Die erste Fraktionierung liefert, neben geringen Mengen von Essigsäure, 5 g eines unter 12 mm Druck bei 104—107° siedenden Öles. Eine zweite Fraktionierung dieses Teiles ergibt 3,5 g Öl, das konstant

[1]) Am. Chem. J. 18 (1896) 723; s. auch Ber. 55 (1922) 1258.

[2]) Ber. 38 (1905) 51.

bei 104° (10 mm Druck) übergeht und rasch zu farblosen Nadeln erstarrt.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 23°. Zersetzt sich bei längerem Stehen am Licht langsam unter schwacher Gelbfärbung.

Cyan,

$$\begin{array}{c} C\equiv N \\ | \\ C\equiv N \end{array}$$

Dicyan

Zur Darstellung von Cyan verfährt man nach H. Erdmann[1]) folgendermaßen:

Zu der in einem 2-Liter-Kolben befindlichen Lösung von 200 g Kupfervitriol in 400 ccm Wasser läßt man durch einen Tropftrichter allmählich eine konz. wässerige Lösung von 80 g Natriumcyanid oder 100 g Kaliumcyanid zufließen. Die Cyanentwicklung tritt sofort lebhaft ein und wird durch Zugabe der Cyanidlösung reguliert. Beim Nachlassen der Reaktion erwärmt man in einem Wasserbade. Das entweichende Gas leitet man zuerst durch eine leere trockene Waschflasche, dann durch ein U-Rohr, welches mit Chlorcalcium gefüllt ist.

Aus dem im Kolben gebildeten Cuprocyanid läßt sich durch Oxydation mit Ferrisalz noch eine weitere Menge Cyangas gewinnen. Man gießt die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab und fügt zum Rückstand 450 ccm Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,26. Wird die Gasentwicklung träge, so beschleunigt man sie durch Erwärmen des Kolbens.

Untersuchungen aus neuerer Zeit haben ergeben, daß die Umsetzung von Kupfersulfat mit Alkalicyanid selbst bei Anwendung reinsten Cyankaliums zu einem Cyangas führt, das durch mindestens 20% Kohlendioxyd verunreinigt ist. Viel reiner ist das Gas, das vom Cuprocyanid geliefert wird. Deshalb ist es besser, nach folgendem Verfahren von C. Noir und Tschéng-Daschang[2]) zu arbeiten:

Man vermischt die Lösung von Kupfersulfat (1 Mol.) mit einer solchen von Natriumbisulfit (1 Mol.) und setzt Alkalicyanidlösung hinzu, solange Fällung erfolgt. Das gebildete Cuprocyanid wird abfiltriert und aus ihm durch Zusatz einer Lösung von Ferrichlorid (etwa $1^1/_2$ Mol.) das Cyangas entwickelt, zuletzt unter Erhitzen. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; Ber. 18 (1885) 321 Ref.

[2]) Compt. rend. 187 (1928) 981.

Beim Arbeiten mit Cyangas hüte man sich vor seiner Giftwirkung!

Eigenschaften: Giftiges farbloses Gas von stechendem Geruch, welches mit pfirsichblütenroter Farbe brennt. Verdichtet sich beim Abkühlen auf —25° (oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Druck von 5 Atmosphären) zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit. Bei noch tieferer Temperatur erstarrt es zu durchsichtigen Kristallen, die bei —34° schmelzen.

1 Vol. Wasser von 20° absorbiert 4,5 Mol. Cyan. Die wässerige Lösung färbt sich bald braun und zersetzt sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, der sog. Aculmsäure.

Chlorcyan, ClC : N

Die Darstellung von Chlorcyan geschieht nach Hantzsch und Mai[1]), indem man bei 0° gesättigtes Chlorwasser vorsichtig unter Kühlung tropfenweise mit Cyankaliumlösung versetzt, bis alles Chlor verbraucht ist, was man am Verschwinden der gelben Farbe erkennt. Die Lösung sättigt man alsdann nochmals mit Chlor bis zum Kristallisieren von Chlorhydrat und versetzt hierauf wieder mit Cyankalium. Überschuß an Cyankalium ist zu vermeiden, denn dasselbe zerstört das gebildete Chlorcyan unter Braunfärbung, weshalb man auch durch Einleiten von Chlor in Cyankalium selbst bei guter Kühlung kein Chlorcyan isolieren kann. Aus der wässerigen Lösung wird das Chlorcyan durch Erhitzen im Wasserbade ausgetrieben. Es wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann verdichtet.

Aus 1—1½ Liter Flüssigkeit werden etwa 20 g Chlorcyan gewonnen.

Eigenschaften: Leicht kondensierbares, sehr giftiges Gas von heftigem, zu Tränen reizendem Geruch. Siedet bei etwa 12—13° und erstarrt bei —5 bis —6°. 1 Vol. Wasser löst 25 Vol., 1 Vol. Äther löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chlorcyan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald.

Bromcyan, BrC : N

Für die Darstellung von Bromcyan gibt Scholl[2]) folgende empfehlenswerte Methode an:

Eine auf 0° abgekühlte Lösung von 65 g reinem Cyankalium (96—98proz.) in 120 g Wasser wird unter Eiskühlung und beständigem Schütteln in 150 g Brom, welches man mit wenig Wasser überschichtet,

[1]) Ber. 28 (1895) 2471.

[2]) Ber. 29 (1896) 1822; s. auch Ber. 41 (1908) 523.

tropfenweise eingetragen. Obwohl jeder zugesetzte Tropfen — besonders im Anfange — heftiges Zischen bewirkt, verläuft die Einwirkung ohne jede Ausscheidung brauner Substanzen quantitativ. Auch braucht man die Temperatur nicht ängstlich auf 0° zu halten, da selbst ein zeitweiliges Ansteigen bis 30° Reinheit und Ausbeute des Produktes nicht beeinträchtigen. Gegen Ende der Reaktion scheidet sich ein kristallinischer Körper in solcher Menge ab, daß die Flüssigkeit zu einem dicken Brei gesteht. Es ist dies wahrscheinlich eine Doppelverbindung von Bromcyan mit Bromkalium, welche sich bei der nachfolgenden Destillation wieder spaltet. Ist das am Boden befindliche Brom verschwunden, was ziemlich genau mit dem Ende des Zusatzes der angegebenen Cyankaliummenge zusammenfällt, so fügt man noch einige Tropfen Cyankalium hinzu, bis die Bromfarbe der Lösung gerade in Gelb übergegangen ist, aber nicht mehr, da ein weiterer Zusatz Braunfärbung unter Bildung aculminartiger Massen bewirkt. Die ganze Reaktionsmasse wird nun aus einer Retorte in einem auf 65—70° erwärmten Wasserbade destilliert, wobei man gegen 90 g (90% der Theorie) noch feuchten Bromcyans in schneeweißen Nadeln erhält. Zum Trocknen kann es mehrmals über Chlorcalcium destilliert werden.

Eigenschaften: Nadeln oder Würfel von heftig angreifendem Geruch, die bei 52° schmelzen. Unter 750 mm Druck siedet die Substanz bei 61,3°. Wird von Alkohol zersetzt.

Jodcyan, JC : N

Jodcyan wird gewöhnlich nach einem Verfahren von Linnemann[1]) dargestellt, darin bestehend, daß man fein gepulvertes Quecksilbercyanid (1 Mol.) mit einer Lösung von Jod (2 Mol.) umsetzt, die entstandene ätherische Lösung von Jodcyan vom Quecksilberjodid abfiltriert und eindampft. Das hinterbleibende Jodcyan wird von ein wenig beigemischtem Quecksilberjodid durch nochmaliges Lösen in der gerade notwendigen Menge Äther, Filtrieren und erneutes Eindampfen befreit.

Nach einer neueren Angabe von E. Zmaczynski[2]) läßt sich auch Cyanwasserstoff durch Jod in Jodcyan überführen. Man fügt zu einer Lösung von Kalium oder Natriumcyanid die äquivalente Menge Schwefelsäure und setzt elementares Jod (1 Mol.) hinzu. Sobald die Umsetzumg beendet — das Jod verschwunden — ist, trägt man noch die gleiche Menge Alkalicyanid, wie sie zuerst in Anwendung kam, in die Flüssigkeit ein und leitet nun unter Abkühlung auf 0°—5° solange Chlor in die Flüssigkeit, bis eine Probe Jodstärkepapier gerade

[1]) Ann. 120 (1861) 36.

[2]) Ber. 59 (1926) 711.

merklich bläut. Die Isolierung des Jodcyans geschieht dann durch Extraktion der wässerigen Flüssigkeit mittels Äther.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln von stechendem Geruch. Schmp. 146,5°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Äther.

Cyanamid, $H_2N \cdot CN$

Karbaminsäurenitril

Zur Darstellung von Cyanamid geht man zweckmäßig vom käuflichen Calciumcyanamid aus. Man versetzt nach Reis[1]) 100 g Kalkstickstoff, der frei sein muß von Teerölen, mit $^1/_2$ Liter Wasser, fällt den Kalk unter Schütteln und Kühlen mit der berechneten Menge Oxalsäure, schüttelt noch 2 Stunden, dampft dann das Filtrat im Vakuum ein und kristallisiert zweimal aus Äther um.

Ausbeute 75—80%.

Baum[2]) empfiehlt folgende Methode: 75 g Kalkstickstoff werden mit 400 ccm Wasser $^1/_2$ Stunde lang kräftig verrührt. Dann wird abgesaugt und der Rückstand wieder mit etwa 400 ccm Wasser ebensolange verrührt. Das zweite Filtrat wird zum Ausziehen einer neuen Portion Kalkstickstoff von 75 g verwendet usw., bis die systematisch fortgesetzte Auslaugung jeder Partie mit viermaligem Wasserwechsel eine möglichst gesättigte Calciumcyanamidlösung liefert. Diese Lösung wird dann mit Schwefelsäure neutralisiert. Nach dem Absaugen vom Gips wird im Vakuum eingedampft. Der beim Abkühlen erstarrende Rückstand wird in Äther aufgenommen; beim Abdestillieren dieses Lösungsmittels hinterbleibt reines Cyanamid.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 40°. Zerfließlich; in Wasser äußerst leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Geht bei längerem Aufbewahren in Dicyandiamid über.

Dimethylcyanamid, $(CH_3)_2N \cdot CN$

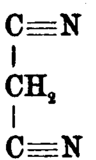
Man läßt nach Wallach[3]) 1 Mol. Bromcyan auf eine ätherische Lösung von 2 Mol. Dimethylamin einwirken. Es scheidet sich alsbald Dimethylammoniumbromid aus, während das methylierte Cyanamid in der ätherischen Lösung bleibt. Man destilliert nun den Äther bei ge-

[1]) Biochem. Zeitschr. 25, 460; C.-B. 1010, II, 377.
[2]) Biochem. Zeitschr. 26, 325; C.-B. 1910, II, 639.
[3]) Ber. 32 (1899) 1873.

wöhnlichem Druck ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum.

Eigenschaften: Öl, welches unter 14 mm Druck bei 52° siedet.

Malonsäurenitril,



Man vermischt nach Hesse[1]) trockenes Cyanacetamid als feines Pulver gut mit dem gleichen Gewicht Phosphorpentachlorid und bringt die Masse in einen Destillierkolben, dessen Volumen eben viermal so groß ist als dasjenige des Gemisches. Man schaltet einen Brühlschen Apparat vor und evakuiert unter Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade auf etwa 90°. Es entwickelt sich dann Chlorwasserstoff in großen Mengen. Wenn die Flüssigkeit ruhig siedet und keine Gasentwicklung mehr stattfindet, ersetzt man das Wasserbad durch ein Metallbad und destilliert sofort eine dunkelbraune Flüssigkeit über. Das Destillat wird noch zweimal destilliert, um es von Spuren Phosphoroxychlorid zu befreien.

Die Ausbeute an gereinigtem Produkt beträgt mindestens 70% der Theorie.

Eigenschaften: Weiße, bei 29° schmelzende eisähnliche, feste Masse. Sdp. 219—220° unter gewöhnlichem Druck, 99° bei 11 mm Druck. Beim Stehen (auch im Dunkeln) tritt Braunfärbung ein. Löslich in der Kälte in 7,5 Teilen Wasser, 2,5 Teilen Alkohol, 5 Teilen Äther, 10 Teilen Eisessig und 10 Teilen Chloroform.

Äthylencyanid,

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CN \\ | \\ CH_2 \cdot CN \end{array}$$

Bernsteinsäuredinitril

Nach Fauconnier[2]) verfährt man folgendermaßen:

In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben erhitzt man eine Lösung von 300 g Äthylenbromid in 600 ccm absolutem Alkohol zum Sieden und gibt dann eine gesättigte Lösung von 200 g Cyankalium in Wasser tropfenweise hinzu. Jeder Tropfen veranlaßt eine Abscheidung von Bromkalium; nach weniger als 2 Stunden

[1]) Am. Chem. (7) 18 (1896) 726.

[2]) Bull. Soc. Chim. 50 (1888) 214.

ist die Umsetzung vollendet. Man läßt den Niederschlag von Bromkalium absitzen, dekantiert die Flüssigkeit und verdampft sie auf dem Wasserbade im Vakuum. Den im Destillationsgefäß hinterbleibenden Rückstand nimmt man mit absolutem Alkohol auf. Man destilliert die Lösung im Vakuum erst aus dem Wasserbade, dann über freier Flamme. Das Äthylencyanid erstarrt in der Vorlage zu einer farblosen kristallinischen Masse; erfolgt auch nach einigem Stehen die Kristallisation noch nicht, so muß die Substanz noch einmal im Vakuum rektifiziert werden.

Die Ausbeute beträgt 95—100 g.

Eigenschaften: Farblose, kristallinische Masse, die bei 54° schmilzt und unter 10 mm Druck bei 147° siedet. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Acetoncyanhydrin,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > \underset{OH}{C}-CN$$

Nitril der α-Oxyisobuttersäure

Man versetzt nach Ultée[1]) ein Gemisch molekularer Mengen von Aceton und wasserfreier Blausäure am Rückflußkühler mit einer geringen Menge Kaliumcarbonat, worauf die Vereinigung unter lebhaftem Aufsieden (bis 70°) eintritt. Das vorhandene Carbonat wird nun durch eine geringe Menge konz. Schwefelsäure unwirksam gemacht. Durch wiederholte Vakuumdestillation unter sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit und Spuren von Alkali erhält man völlig reines Acetoncyanhydrin.

Die für eine einmalige Synthese des Cyanhydrins verhältnismäßig unbequeme Darstellung wasserfreier Blausäure fällt weg, wenn man nach einer von K. Bucherer und A. Grolée[2]) empfohlenen Arbeitsweise verfährt, die folgenden Gang nimmt:

Aceton (1 Mol.) wird mit konz. Lösung von Natriumbisulfit (1 Mol.) kräftig geschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich erheblich und scheidet beim Erkalten die Additionsverbindung der beiden Reagenten aus. Zu der wieder auf Zimmertemperatur erkalteten Reaktionsmischung läßt man unter gutem Schütteln langsam eine gesättigte wässerige Lösung von Cyankalium (1 Mol.) zutropfen, wobei neuerdings Temperaturerhöhung eintritt. Beim Erkalten scheidet sich Cyanhydrin als hellgelbes Öl ab. Da diese Verbindung aber z. T. in der

---

[1]) Ber. 39 (1906) 1856.

[2]) Ber. 39 (1906) 1225.

wässerigen Schicht gelöst bleibt, wird letztere nach dem Abheben des Öls mehrmals mit Äther ausgezogen. Außer Cyanhydrin nimmt der Äther dabei auch etwas nicht in Reaktion getretenes Aceton auf, zu dessen Beseitigung man die ätherische Flüssigkeit kräftig mit Bisulfitlösung ausschüttelt. Hierauf wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand, zusammen mit dem schon vorher abgetrennten Cyanhydrin, sorgfältig im Vakuum rektifiziert.

Eigenschaften: Farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei tiefer Temperatur zu Kristallen vom Schmp. —19° erstarrt und unter 23 mm Druck bei 82° siedet. Löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Petroläthers.

Kaliumcyanat, N ⋮ C · OK oder O : C : NK

Für die Darstellung von Kaliumcyanat gibt H. Erdmann [1]) folgende Vorschrift:

Käufliches, nur ganz gröblich zerkleinertes Ferrocyankalium wird in geräumigen Schalen oder Pfannen von Eisen oder Nickel in dünner Schicht ausgebreitet und auf Volhardschen Gasöfen bei kleinen Flammen so lange erhitzt, bis die Kristalle durch und durch verwittert sind, so daß man beim Durchbrechen der Kristalle keinen Kern von unverändertem gelben Salz mehr bemerkt. Dann erst wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf den heißen Metallflächen ausgebreitet und noch einige Stunden bei gleichmäßiger Temperatur getrocknet. Da das bereits vollkommen verwitterte, farblose Salz einen Rest von Wasser sehr fest hält, ist es wichtig, sich durch Erhitzen einer Probe im Reagierrohr davon zu überzeugen. daß das Präparat wirklich ganz wasserfrei ist.

200 g von dem so erhaltenen absolut wasserfreien Ferrocyankalium werden mit 150 g Kaliumdichromat, das durch vorsichtiges Schmelzen vorher auch absolut wasserfrei gemacht ist, in warmem Zustande innig verrieben; dieses Gemisch wird portionsweise mit einem Löffel in eine geräumige eiserne Schale eingetragen. Letztere ist auf einem Gasofen soweit erhitzt, daß jede Portion des eingetragenen Pulvers zu einer schwarzen Masse verglimmt. Man rührt während des Eintragens mit einem eisernen Spatel um. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse steigen! Das schwarze Reaktionsprodukt wird vor dem Auftragen einer neuen Portion des Salzgemisches auf eine etwas kältere Stelle des Bleches geschoben, zuletzt noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang unter tüch-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

tigem Umschütteln mit einem Gemisch von 900 ccm 80proz. Alkohol und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantiert die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eis stehendes großes Becherglas und kühlt auch den schwarzen Extraktionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskristallisierenden schweren Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sofort wieder auf die schwarze Masse zurückgibt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraktion. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Man gewinnt so etwa 65 g reines, trockenes, nur ganz schwach alkalisch reagierendes Kaliumcyanat, welches man in zugeschmolzenen Reagenzgläsern oder in wohl paraffinierten Standgefäßen aufheben muß.

Die letzte alkoholische Mutterlauge, die immer schon stark nach Ammoniak riecht, kann noch zur Darstellung von Harnstoff dienen.

Bei der Darstellung des Kaliumcyanats kommt es besonders darauf an, daß die Ausgangsmaterialien absolut trocken sind und daß die Extraktion des Produktes möglichst schnell vorgenommen wird. Es ist daher gut, die Operation mit nicht mehr als 200 g wasserfreiem Ferrocyankalium vorzunehmen.

Eigenschaften: Kleine, schneeweiße Blättchen oder Nadeln, welche leicht löslich sind in Wasser, wenig in kaltem, wässerigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol.

Cyanursäure,

```
         H
        /N\                      //N\
      OC    CO                 HOC    COH
       |     |       oder       |      |
      HN    NH                  N      N
        \C/                      \\C/
         O                         OH
```

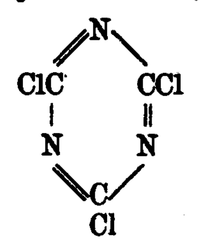
Für die Darstellung von Cyanursäure gibt Walther[1]) folgende einfache Methode an:

Man erhitzt 10 g Harnstoff mit 20 g vollkommen wasserfreiem Chlorzink im Ölbade auf ca. 220°. Nach dem Erkalten versetzt man die Schmelze mit Salzsäure, wodurch ein Kristallmehl erhalten wird, das beim Umkristallisieren aus heißem Wasser schöne lange Nadeln von Cyanursäure liefert.

[1]) J. prakt. Chem. (2) 79 (1909) 128.

Eigenschaften: Große rhombische Prismen (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Löslich in 400 Teilen kalten Wassers; sehr leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Cyanurchlorid,



Tricyanchlorid; festes Chlorcyan

Nach Diehls[1]) stellt man Cyanurchlorid in folgender Weise dar:

In 400 g Chloroform, welches 1% Alkohol enthält, leitet man unter sehr guter Kühlung durch eine Kältemischung zunächst Chlor bis zur Sättigung ein, wozu eine große Menge nötig ist, und läßt dann aus einem kapillar ausgezogenen Tropftrichter 100 g wasserfreie Blausäure unter gleichzeitigem Chloreinleiten so langsam zutropfen, daß die gelbe Farbe der Lösung niemals verschwindet und Chlor immer im Überschuß vorhanden ist. Leitet man den Versuch in der richtigen Weise, so dauert er für die angegebenen Mengenverhältnisse etwa 4 bis 5 Stunden. Dann überläßt man den Kolben in der Kältemischung, ohne diese zu erneuern, 12—14 Stunden sich selbst. Man findet nach Ablauf dieser Zeit eine große Menge des Cyanurchlorides in oft 7—8 cm langen, stark glänzenden monoklinen Prismen ausgeschieden.

Man verbindet nun, nach Klason[2]), den Kolben mit einem Rückflußkühler und kocht, bis Chlorwasserstoff, Chlor und noch nicht polymerisiertes Chlorcyan entfernt sind. Die Flüssigkeit wird dann noch warm in eine Retorte gegossen. (Eine evtl. vorhandene feste Verbindung von Cyanwasserstoff und Chlorwasserstoff bleibt als im Chloroform unlöslich in dem Kolben zurück.) Chloroform und Cyanurchlorid werden nun durch Destillation getrennt.

Ausbeute 110—120 g Cyanurchlorid.

Eigenschaften: Monokline Kristalle vom Schmp. 146°. Sdp. 190° Riecht heftig nach Mäuseexkrementen. Reichlich löslich in Chloroform; unzersetzt löslich in warmem absoluten Äther und in Eisessig. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt.

---

[1]) Ber. 32 (1899) 693.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 34 (1886) 155.

Cyanursäuretrimethylester,

```
            N
         //   \
   H3COC       COCH3
      |         ||
      N         N
        \\    /
           C
           |
          OCH3
```

Man löst nach A. W. Hofmann[1]) 3 Atome Natrium im 20fachen Gewicht Methylalkohol und setzt alsdann vorsichtig, um allzu heftige Reaktion zu vermeiden, 1 Mol. Cyanurchlorid hinzu. Man filtriert die siedend heiß gewordene Lösung vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur. Der Rückstand besteht aus dem normalen Ester, dem stets noch Kochsalz und öfters etwas Natriummethylat beigemischt ist. Es empfiehlt sich, das Produkt mit Äther aufzunehmen, statt alsbald mit Wasser zu behandeln. Man dampft den Äther wieder ab und kristallisiert den Rückstand aus siedendem Wasser um. Das abfiltrierte Kochsalz enthält stets nicht unerhebliche Mengen von Trimethylester, die man in einem Soxhletschen Extraktionsapparat mit absolutem Äther extrahieren kann.

Eigenschaften: Trimetrische Prismen vom Schmp. 135°. Sdp. 265°; verwandelt sich bei längerem Sieden in den Isocyanursäureester. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. Wird durch Alkali leicht zersetzt.

Rhodan, $(CNS)_2$

I. Darstellung von freiem Rhodan in Lösung

Die Herstellung von freiem Rhodan in Lösung geschieht nach Söderbäck[2]) am besten durch Einwirkung von Brom auf Rhodanide in völlig trockenem, indifferenten Lösungsmittel. Als solches können absoluter Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid benutzt werden. Als Ausgangsmaterial dient am vorteilhaftesten Bleirhodanid. Man schüttelt das Bleirhodanid, welches in einem geringen Überschuß vorhanden ist, mit Bromlösung tüchtig um, wobei das Brom völlig verbraucht wird. Die Geschwindigkeit der Einwirkung des Broms ist von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Während die Entfärbung einer 1 n-Bromlösung in Schwefelkohlenstoff durch Bleirhodanid in geringem Überschuß nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, erfordert eine ebenso starke absolut ätherische Lösung etwa

[1]) Ber. 19 (1886) 2063.

[2]) Ann. 419 (1919) 243.

eine halbe Stunde. Etwa wie Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Für das rasche Gelingen der Reaktion sind vor allem peinlichst getrocknete Reagenzien und Lösungsmittel unbedingt notwendig. Nach der Entfärbung der Bromlösung setzt sich der aus Bleibromid und Bleirhodanid bestehende Niederschlag so rasch und vollständig ab, daß das Filtrieren der Rhodanlösung unterbleiben kann. In Fällen, wo es darauf ankommt, peinlichst trockene Rhodanlösungen zu beschaffen und daher scharf getrocknetes Brom zu verwenden ist, ist man auf die Benutzung von Silber- und Quecksilberrhodanid angewiesen. — Die Reaktion ist bei erheblicher Konzentration des Broms von so großer Wärmeentwicklung begleitet, daß Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Eiswasser unbedingt erforderlich ist. Für Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, in denen das Rhodan eine niedrige Löslichkeit hat, ist jedoch eine sehr mäßige Kühlung geboten, da sich sonst das Rhodan in flüssiger Form teilweise aus der Lösung ausscheiden kann.

II. Darstellung von kristallisiertem Rhodan

Nach Söderbäck[1]) verfährt man zur Darstellung des kristallisierten Rhodans folgendermaßen:

Etwa 2 n-Lösungen von Rhodan (s. oben) in Schwefelkohlenstoff, hergestellt aus 8 g Brom in 50 ccm Lösungsmittel, werden in einem weiten Präparatenglas in einer Kältemischung von Äther und fester Kohlensäure abgekühlt. Die Anfangstemperatur des Kältebades muß etwa —70° betragen. Beim Eintauchen in die Kältemischung wird die Lösung sofort getrübt, und nach kurzer Zeit setzen sich an den Wandungen des Glases Aggregate von fast rein weißen Kristallen ab, worauf die Kristallisation bald in der ganzen Flüssigkeit einsetzt, deren anfänglich hellgelbe Farbe ganz verblaßt. Zur Filtration der Kristalle, welche bei niedriger Temperatur auszuführen ist, wird beistehende Vorrichtung benutzt: Das Filtrierrohr *F* ist in der Vorlage *V* luftdicht eingeschliffen. Letztere trägt das seitliche Rohr R, dessen Kanal kapillar ist und das oben den Hahn *H* trägt. *R* wird mit einer Saugpumpe verbunden. Der Filtrierapparat wird in eine Äther-Kohlensäuremischung eingetaucht, wie aus der Abb. 9 ersichtlich. Nach Beendigung der Filtration wird das Filtrierrohr *F* mit einem Gummistopfen ver-

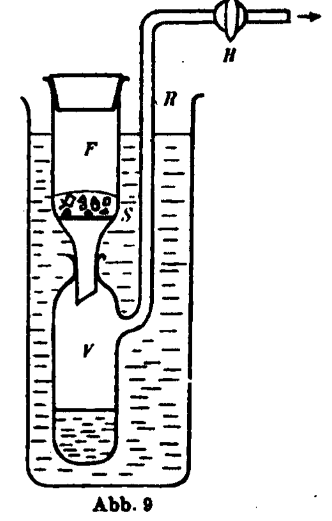


Abb. 9

[1]) Ann. 419 (1919) 238.

schlossen und der Apparat evakuiert. Nach einiger Zeit wird trockene Luft eingelassen, der Apparat aus dem Kältebade gehoben und die Vorlage *V*, in der sich die Mutterlauge befindet, gegen ein gleiche, die mit einer kleinen Menge konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. ausgewechselt. Die ganze Apparatur wird, im Kältebade hängend, wieder evakuiert. Nach einiger Zeit wird wieder trockene Luft eingelassen und danach evakuiert. Das Verfahren wird 3—4 Stunden lang wiederholt, wodurch der anhaftende Schwefelkohlenstoff ganz verjagt wird.

Eigenschaften: Freies Rhodan ist ein kristallisierter Körper von blaßgelber Farbe, dessen Schmp. bei —3° bis —2° liegt. Empfindlich gegen Feuchtigkeit.

Rhodanwasserstoff, HSCN

Thiocyanwasserstoff

I. Gasförmiger Rhodanwasserstoff

Die Darstellung von reinem Rhodanwasserstoffgas ist nicht so einfach, wie die von Cyanwasserstoffgas. Die im nachfolgenden beschriebene Arbeitsmethode von Rück und Steinmetz[1]) erfordert zwar eine etwas komplizierte Apparatur, erreicht aber ihren Zweck ohne Schwierigkeit.

Man bedient sich des in Abb. 10 abgebildeten Apparates. Zur Verbindung der einzelnen Apparatteile dienen dickwandige Saugschläuche; alle Verbindungen mit Ausnahme jener zwischen *R* und *r* gehen „Glas auf Glas".

Der im Gefäß *E* aus Rhodankalium und Kaliumbisulfat zu entwickelnde Rhodanwasserstoff wird durch Wasserstoff in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise übergetrieben. Der aus einem Kippschen Apparat kommende Wasserstoff wird in der Waschflasche M_1 durch starke Kalilauge, in M_2 durch Silbernitratlösung gereinigt. Dann durchstreicht er in U_1 eine Schicht grob- und feinkörnigen Chlorcalciums, darauf das Sicherheitskölbchen *V* (mit etwas Glaswolle) und hierauf in M_3 phosphorpentoxydhaltige konz. Schwefelsäure. Die letzten Reste von Wasserdampf werden in U_2 von Phosphorpentoxyd zurückgehalten.

Das ganze Trockensystem ist der Bequemlichkeit halber hängend angebracht; um das durch die Rührbewegung verursachte Pendeln zu verringern, ist die Kapillare *Cp* nicht freibeweglich, sondern federnd an dem mit dem Tragstabe fest verbundenen Korkstück *F* angehängt.

Das Entwicklungsgefäß *E* ist ein starkwandiger Kolben aus geblasenem Glas von ca. 300—400 ccm Inhalt. Die beiden Tuben seiner Seiten-

[1]) Z. anorg. Chem. 77 (1912) 63.

wand sind mit durchbohrten Gummistopfen verschlossen: der eine Stopfen trägt die Füllröhre *R*, der andere die Gasableitungsröhre *A*.

In dem ungefähr horizontal befestigten Kolben befindet sich ein Gemisch von Glas- und Porzellankugeln mit 2—4 mm Durchmesser, die ähnlich wie in einer Kugelmühle ein inniges Verrreiben der Reaktionssubstanzen gestatten. Zur wirksamen Bewegung der Kugeln und zum Zuleiten des Wasserstoffs dient der Rührer *RS*, eine etwa 8 mm starke Glasröhre. Sie ist außen zur bequemen Handhabung, zur Sicherung gegen Bruch und zur Verbindung mit H_1 mit einem dickwandigen Gummischlauch überzogen; innen ist sie der Kolbenwand parallel abgebogen. Sie wird mit dem kurzen Gummistopfen *G* auf *E* aufgesetzt und mit etwas Glycerin beweglich (und doch vakuumdicht) in *G* gemacht. In der Abbildung ist zur Veranschaulichung der Röhrenenden ein Teil des Gummischlauches bei *[ö]* offen gezeichnet.

Das entwickelte Rhodanwasserstoffgas gelangt durch das Glaswollfilter in *A* und Dreiweghahn *D* in die Vorlage *O*, welche die Absorptionsflüssigkeit enthält. Die zwischen *O* und die Pumpe eingeschalteten Gefäße, U-Röhre U_3 und Trockenturm *Tr* (mit $CaCl_2$ bzw. CaO gefüllt), verhüten, daß Wasserdampf von der Pumpe her in den Apparat eindringt; auch schützen sie das Quecksilber des (nicht gezeichneten) Manometers vor Verunreinigung durch die abziehenden Gase.

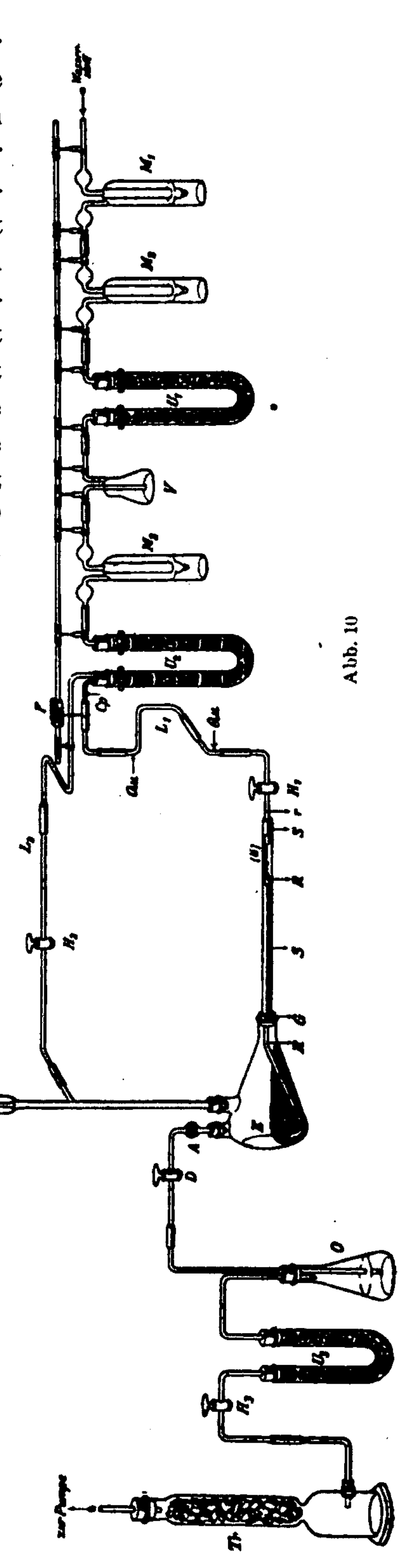
Von U_2 führen zwei Wasserstoffwege in den Entwicklungskolben *E*: der eine — die Leitung L_1 — durch Kapillare *Cp* und Hahn H_1, der andere — die Leitung L_2 — durch Hahn H_2 und Füllröhre *R*. Diese zwei Wasserstoffwege erleichtern das Arbeiten.

Leitung L_1: Schließt man den Hahn H_2 und öffnet man Hahn H_1, so strömt in die Leitung L_1 durch den Rührer *RS* ein langsamer Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben *E*. Dieser schwache Wasserstoffstrom, dessen Geschwindigkeit durch H_1 auch unter Vakuum noch bequem regulierbar ist, soll das gebildete Rhodanwasserstoffgas aus dem Reaktionsgemisch wegführen. Die Verbindung zwischen dem Trockensystem und dem Rührer *RS* — der Apparatteil *Qu* — wird aus einigen gebogenen, mit Gummischläuchen aneinander gesteckten Glasröhren hergestellt, da nur so die notwendige Bewegungsfreiheit für den Rührer bei gleichzeitig guter Verbindung erreicht wird.

Leitung L_2: Wird Hahn H_1 geschlossen und Hahn H_2 geöffnet, so strömt in Leitung L_2 ein sehr ergiebiger Wasserstoffstrom in den Entwicklungskolben *E*. Dieser starke Wasserstoffstrom dient dazu, den Apparat oder den Kolben *E* rasch mit Wasserstoff zu durchspülen, so im Laufe der Darstellung oder bei Ersatz eines gebrochenen Rührers usw.

Zur Entwicklung des Rhodanwasserstoffgases bringt man Kaliumrhodanid (1 Mol.) oder Bariumrhodanid in trockenem Zustand mit

$1\,^1/_4$ Mol. Kaliumbisulfat in Reaktion, und zwar ist es notwendig, trockene und analysenreine Präparate zu verwenden. Bei jedem Versuch kommen entweder 10 g Rhodankalium oder 15 g kristallisiertes Rhodanbarium zur Anwendung. Das fein zerriebene Rhodanid füllt man in den leeren Entwicklungskolben *E* und überschichtet es dann mit den Kugeln. Hierauf wird die Füllröhre *B* mit dem möglichst fein gepulverten Kaliumbisulfat beschickt und vorsichtig auf *E* gesetzt. Herabfallende Teilchen des Bisulfates werden durch die Kugeln an der vorzeitigen Berührung mit dem Rhodanid gehindert. In die Vorlage *O* kommt das Lösungsmittel für den Rhodanwasserstoff oder die Substanz, welche man mit dem Reaktionsprodukt reagieren lassen will. (Über die Isolierung von Rhodanwasserstoff siehe unten.) Nach Einsetzen der Vorlage wird der komplette Apparat mehrmals mit Wasserstoff gefüllt, dazwischen jedesmal evakuiert. Für die Darstellung wird ein Vakuum von ca. 40 mm bei einem konstanten Wasserstoffstrom von ca. 6 bis 8 Blasen pro Sekunde eingestellt.


Abb. 10

Das Rhodanid wird mit dem Rührer *RS* zwischen den Kugeln verrieben. Dann wird das Bisulfat innerhalb 15—20 Minuten aus der Füllröhre *B* in den Kolben *E* heruntergeklopft unter öfterem Rühren des Kugelgemisches. Bei vorübergehender Ausschaltung der Saugpumpe mit Hahn H_3 und des Wasserstoffstromes ist in Vorlage *O* am Aufsteigen von Gasblasen deutlich die fortschreitende Entwicklung von Rhodanwasserstoff zu erkennen. Unter gelegentlichem Rühren kann man im übrigen die Zersetzung sich selbst überlassen. Die Vorlage *O* kann mittels des Dreiweghahns *D* rasch ausgewechselt werden. Er ermöglicht Stellung I: Verbindung des Kolbens *E* mit der Vorlage *O*; Stellung II:

Abschluß der Vorlage *O* vom Kolben *E*: Stellung III: unter Beibehaltung dieses Abschlusses Luftzutritt in die Vorlage *O*, wobei der Kolben *E* unter Vakuum bleibt. Bei Stellung III kann die Vorlage bequem ausgewechselt werden. Ist dies geschehen, so stellt man Hahn *D* auf Stellung II und evakuiert die neue Vorlage; hierauf kann man bei Hahnstellung I den Versuch fortsetzen, ohne daß in *E* Druckdifferenzen entstehen oder Luft eintritt.

Die Reaktionsmasse im Entwicklungskolben nimmt anfangs meist eine Rosafarbe an; je nach den Ausgangsprodukten geht diese in verblichen Gelb bis Tiefgelb über. Manche Gemische sind nach 24 Stunden noch weiß, während andere schon nach einer Stunde gelb werden.

Um die Darstellung zu beendigen, gleicht man durch einen raschen Wasserstoffstrom über Leitung L_2 den Druck aus. Der Apparat ist dann auseinandernehmbar, ohne daß Flüssigkeit aus *O* zurücksteigt.

Die so erzielte Gesamtausbeute an Rhodanwasserstoff beträgt etwa 1 g aus 10 g Rhodankalium (etwa 20 $^0/_0$ der Theorie).

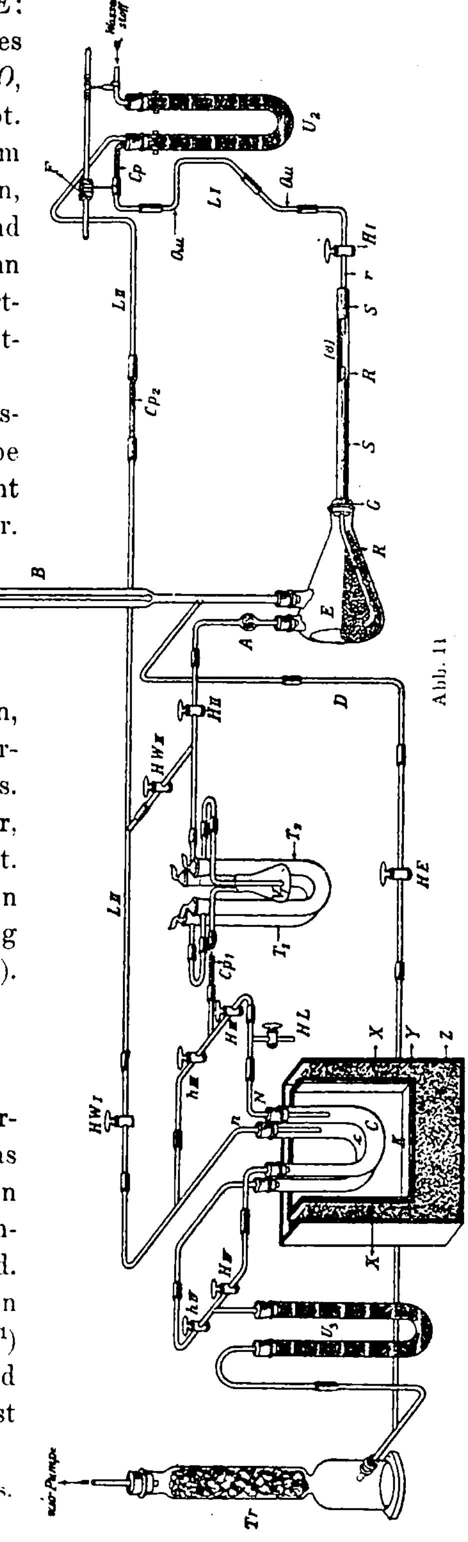


Abb. 11

II. Darstellung von festem, wasserfreiem Rhodanwasserstoff

Die Darstellung von festem, wasserfreiem Rhodanwasserstoff ist dadurch etwas erschwert, daß die letzten Anteile von Wasserdampf nur schwierig aus dem feuchten Rhodanwasserstoffgas zu entfernen sind. Sie wird erreicht durch Anwendung von dem reinsten käuflichen Phosphorpentoxyd[1]) als Trockenmittel. Das von Rück und Steinmetz empfohlene Trockensystem ist aus der Abb. 11 ersichtlich.

[1]) Acidum phosphoricum anhydr. albiss. pro analysi der Firma E. Merck.

Es besteht aus den beiden U-Röhren T_1 und T_2, dem Sicherheitskölbchen V_1 und der Kapillare Cp_1. Die U-Röhren T_1 und T_2 mit eingeschliffenen Glasstopfen tragen seitlich angeschmolzen Ein- und Ausleitungsröhren. Die Glasstopfen sind innen hohl. Ihre Wandung ist im angeschliffenen Teile an einer Stelle durchbohrt. Diese Bohrung (3 mm) im Stopfen liegt in gleicher Höhe mit der Ein- und Ausleitungsröhre des U-Rohres; je nach der Stellung des Stopfens ist der Innenraum mit der Ein- oder Ausleitungsröhre in Verbindung oder abgeschlossen. Die U-Röhren T_1 und T_2 werden mit ca. 20 Etagen von Phosphorpentoxyd „Merck albiss. pro analysi" auf Glaswollebauschen gefüllt. Diese Füllung ist vor jedem Versuche zu erneuern[1]). Das Sicherheitskölbchen V_1 dient als Reinigungskammer. Infolge Druckdifferenzen führt der Gasstrom öfters Pentoxydstaub und Glaswollefasern aus der U-Röhre T_2 mit fort, dieser Staub lagert sich in V_1 ab. Die Kapillare Cp_1 soll die Geschwindigkeit des Gasstromes verlangsamen. Das Sicherheitskölbchen ist in der auf Abb. 11 dargestellten Weise einzuschalten, also nicht umgekehrt; in den wagrechten Schenkel des rechts angeblasenen (langen) Einleitungsrohres wird etwas Glaswolle eingelegt, die ebenfalls Pentoxydstaub zurückhalten soll.

Die Kondensation des festen Rhodanwasserstoffes kann entweder im vorderen U-Rohre C oder im hinteren c erfolgen. Diese Kondensationsgefäße sind an der U-förmigen Biegung bauchig aufgeblasen, der rechte Schenkel ist weiter als der linke (Dimensionen: 150 $\times$ 16 $\times$ 12 mm, 100 ccm Inhalt). Diese beiden Kondensationsgefäße stehen in dem annähernd kubischen Blechgefäß K, das den als Kühlmittel dienenden, durch feste Kohlensäure auf —30 bis —40° gekühlten Alkohol aufnimmt und zur guten Isolierung in die Holzkiste Z mit Torfmull Y und Asbestpappe X eingebettet ist. Die zuleitenden Röhren N und n enden erst in der Mitte der Kondensationsgefäße, also unterhalb des Alkoholniveaus, damit der feste Rhodanwasserstoff sich möglichst im bauchigen Teil des Kondensationsgefäßes absetzt.

Der Apparat enthält eine Reihe von Rohrleitungen. Diese anscheinend komplizierten, nicht unbedingt notwendigen Verbindungen haben sich als praktisch erwiesen.

a) Luftzuleitung: Die Luftzuleitung in die Kondensationsgefäße erfolgt durch den Lufthahn HL. Er ist bei jedem Versuch von Beginn an geschlossen und wird nur geöffnet, wenn nach Beendigung der

---

[1]) Der Deutlichkeit halber sind die Röhren T_1, T_2 auf Abb. 11 leer eingezeichnet. — Die Glasstopfen von T_1, T_2 sind schon vor der Füllung gut einzudichten. Während des Einfüllens schützt man die schon eingefetteten Schliffstellen der Trockenröhren durch Papiermanschetten vor Glaswollefasern; solche sind nämlich aus dem gefetteten Schliff schwer zu entfernen und beeinträchtigen einen guten Abschluß.

Kondensation der Wasserstoff in C oder c durch Luft verdrängt werden oder überhaupt das Vakuum in C rasch während des Versuches aufgehoben werden soll, wie z. B. beim Auswechseln des Kondensationsgefäßes. Für dieselben Manipulationen in c kann der Hahn nach Verschluß von N über den Umweg H_{III} und h_{III} benutzt werden.

b) Leitung D und Hahn HE (direkte Rhodanwasserstoffleitung): Der Entwicklungskolben E steht durch das Ableitungsrohr D[1]) und den Hahn HE direkt in Verbindung mit dem Trockenturm Tr und der Luftpumpe. Diese Leitung ist vor Beginn und während der Dauer der Gasentwicklung stets durch den Hahn HE abgeschlossen. Sie dient zum raschen Evakuieren des Entwicklungsgefäßes vor Versuchsbeginn; sie wird auch notwendig bei Auswechslung des Kolbens E während des Versuches, wobei natürlich H_I und H_{II} geschlossen sind.

c) Wasserstoffleitungen: Vom Trockenrohr U_2 führen zwei Wasserstoffwege ab: Leitung L durch die Kapillare Cp und den Hahn H_I in den Kolben E; Leitung L_{II} führt durch Kapillare Cp_2 zu den beiden Wasserstoffhähnen HW_I und HW_{II}. Beide Leitungen können — unabhängig voneinander — nicht gleichzeitig verwendet werden, da die Benutzung der einen Leitung das Geschlossensein der anderen voraussetzt. Die Leitung L_I wird durch den Hahn H_{II} abgeschlossen, die Leitung L_{II} durch die Hähne HW_I und HW_{II}. Während L_I hauptsächlich bei der Entwicklung des Rhodanwasserstoffes benutzt wird, dient L_{II} mehr zu vorbereitenden Arbeiten und bei der Kondensation des Gases. Infolge der Kapillaren (Cp, Cp_2) ist der Wasserstoffstrom auf beiden Leitungen durch die betreffenden Hähne bequem auf jede Geschwindigkeit im Vakuum einstellbar.

Leitung L_I: Der Wasserstoffstrom tritt ab H durch r und durch die offene Röhre R in den Kolben E. Hier durchströmt er das Reaktionsgemisch und führt das entwickelte Rhodanwasserstoffgas durch die Ableitungsröhre A (Hahn HE ist geschlossen) und durch den Hahn H_{II} (Hahn HW_{II} ist geschlossen) in die beiden Trockenröhren T_1 und T_2. Hier wird nun das feuchte Gas getrocknet und gelangt durch V_1 zur Kapillare Cp_1, an welche das Hahn-T-Stück $H_{III} \cdot h_{III}$ anschließt. Je nachdem nun das vordere Kondensationsgefäß C oder das hintere Kondensationsgefäß c benutzt werden soll, sind die Hähne entsprechend zu stellen:

Wird C benutzt, so bleiben h_{III} und h_{IV} geschlossen, das trockene Gas gelangt dann durch H_{III} und N (Hahn HL ist stets geschlossen) nach C. Die Abgase entweichen durch H_{IV}, U_3 und Tr zur Pumpe.

Wird c benutzt, so bleiben H_{III} und H_{IV} geschlossen.

[1]) Das Rohr D verläuft hinter dem Kühlgefäße; es wird deshalb der Zeichnung auf die Breite der Kiste Z von dieser verdeckt.

Leitung: L_{II}: Der Wasserstoff strömt in die Leitung L_{II}, wenn Hahn H_I geschlossen ist. Dieser trockene Wasserstoffstrom kann den beiden Kondensationsgefäßen *(C, c)* durch Hahn HW_I oder durch Hahn HW_{II} direkt zugeführt werden, ohne die sonstigen Röhrensysteme zu durchlaufen. Der Weg über Hahn HW_I wird hauptsächlich benutzt, wenn man in den Kondensationsgefäßen reinen, trockenen Wasserstoff braucht. Der Weg über HW_{II} dient dazu, die Trockenröhren T_1 und T_2 während der Kondensation zeitweise mit reinem trockenen Wasserstoff durchzuspülen (gasförmigen Rhodanwasserstoff hinauszuspülen).

Die Entwicklung des Rhodanwasserstoffgases geschieht ganz in der oben geschilderten Weise. Es kondensiert sich der Rhodanwasserstoff in der Regel als ganz weißes Präparat. Nach Beendigung der Kondensation wird im Kondensationsgefäß *C* durch vollständig trockene Luft — nicht durch Wasserstoff — der Druck atmosphärischer Luft hergestellt. Dieser Druckausgleich wird folgendermaßen erreicht: Man schließt die Hähne H_{III} und H_{IV} und läßt durch den Lufthahn *HL* sehr langsam über Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknete Luft eintreten. Dabei schaltet man dem Hahn *HL* zweckmäßig eine Kapillare vor. Eine vollkommene Trocknung der eingelassenen Luft ist unbedingt nötig, da das feste Kondensat in feuchter Luft rasch gelblich würde. Zur vollständigen Verdrängung des Wasserstoffs wird wieder evakuiert, und durch Zutritt von trockener Luft der Druckausgleich herbeigeführt. Dieses Verfahren wird noch zweimal wiederholt. Man kann dann *C* öffnen, ohne befürchten zu müssen, daß (was bei Füllung der Röhre mit Wasserstoff wegen des Auftriebes der Fall wäre) rasch feuchte Luft zutritt.

Eigenschaften: Gasförmiger Rhodanwasserstoff stellt ein farbloses, intensiv stechend riechendes Gas dar, das viel weniger giftig ist als Blausäure. In Glasgefäße eingeschlossen, bleibt es einige Stunden unverändert; erst nach ca. einem Tag bildet sich an den Glaswänden ein feiner gelber Beschlag.

In Wasser ist Rhodanwasserstoff sehr leicht löslich; die Haltbarkeit ganz reiner, auch von jeder Mineralsäure freier Lösungen ist nicht unbegrenzt und nimmt im allgemeinen mit abnehmender Konzentration zu. Frische verdünnte, ca. 5proz. Lösungen vertragen kurzes Kochen; wenigstens kann aus ihnen nachher ein noch völlig rein weißes Silbersalz ausgefällt werden. Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen auf dem Wasserbade oder bei gewöhnlicher Temperatur im Exsikkator über P_2O_5 entstehen bei zunehmender Konzentration Gemische gelber Körper von unbekannter Natur.

Bei —30 bis —40° kondensiert sich das Gas zu einer weißen, kristallinischen Masse, die beim Stehen gelb wird. Frisch dargestellt ist

das Kondensat in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Bereits gelb gewordene Kondensate gehen beim Versetzen mit Wasser in ein unlösliches, gelbes Pulver über.

Äthylschwefelrhodanid, $C_2H_5S—SCN$ [1])

I. Herstellung der ätherischen Lösung

In eine Glasstopfenflasche werden 22—23 g Bleirhodanid und 120 ccm trockener Äther gebracht. Man versetzt die eisgekühlte Mischung mit 3 ccm Brom und bringt dann das Reaktionsgemisch sofort auf die Schüttelmaschine. Wenn die Flüssigkeit nach etwa einer halben Stunde farblos geworden ist, filtriert man die Rhodanlösung von den Bleisalzen ab, die mit etwas absolutem Äther nachgewaschen werden. Das Filtrat wird unter Eiskühlung turbiniert und tropfenweise mit einer Mischung von 3,1 g Äthyl-merkaptan und 30 ccm trockenem Äther versetzt. Dabei verschwindet der Merkaptangeruch und an seine Stelle tritt der Geruch des Äthylschwefelrhodanides. Schließlich wird mit Eiswasser ausgeschüttelt, bis das Waschwasser mit Schwefelsäure keine Fällung mehr gibt. Man entfernt dadurch den bei der Reaktion entstandenen Rhodanwasserstoff und das überschüssige Rhodan. Die ätherische Lösung wird über Chlorcalcium getrocknet.

II. Darstellung der reinen Verbindung

Der Äther wird im Vakuum abgesaugt und der Rückstand sofort im hohen Vakuum destilliert. Das Äthylschwefelrhodanid geht unter 1.5 mm Druck bei 52° über; ein Teil zersetzt sich während der Destillation und liefert einen orangeroten Rückstand im Destillierkolben.

Ausbeute an analysenreinem destillierten Produkt 50—60% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, deren stechender Geruch und Reizwirkung an Methylarsenoxyd erinnern. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Wasser hydrolysiert in der Kälte langsam, in der Hitze rasch. Leicht löslich in den indifferenten organischen Lösungsmitteln.

Die Verbindung ist äußerst veränderlich; schon $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde nach der Destillation beginnt die Zersetzung unter Abscheidung gelbroter Flocken. Für synthetische Zwecke benutzt man deshalb besser gleich die ätherische Lösung, welche beständiger ist

[1]) Lecher und Wittwer, Privatmitteilung.

Methylrhodanid, $H_3C \cdot SCN$

Man löst nach Walden[1]) 97 g getrocknetes Rhodankalium (1 Mol.) in 50 g Wasser. Zu der noch kalten Lösung bringt man in 3 Portionen 126 g Dimethylsulfat (1 Mol.). Nach jedem Znsatz wird der flüssige Kolbeninhalt heftigst geschüttelt, wobei eine allmähliche Erwärmung eintritt, die bei schneller Zugabe der ganzen Menge des Esters sich erheblich steigert. Durch Kühlen in kaltem Wasser kann die Heftigkeit der Reaktion gemildert werden. In ungefähr einer Viertelstunde ist der Prozeß beendet. Nach kurzem Erwärmen und Durchmischen im kochenden Wasserbade wird der Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter gebracht, wobei sich das gebildete Methylrhodanid als Ölschicht oben ansammelt. Dieses Öl wird sorgfältig von der wässerigen Salzlösung getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Ausbeute 59—60 g nahezu konstant siedendes Methylrhodanid (80% der Theorie).

Eigenschaften: Lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 132,9° (bei 757,2 mm Druck). Spez. Gew. 1,0879 (bei 0°).

Äthylrhodanid, $H_3C \cdot CH_2 \cdot SCN$

Zur Darstellung von Äthylrhodanid behandelt man nach Walden[2]) 97 g Rhodankalium (1 Mol.), das in 50 g Wasser gelöst wird, in der beim Methylrhodanid geschilderten Weise mit 154 g Diäthylsulfat (1 Mol.). Die nachher abgetrennte und mit Chlorcalcium getrocknete Ölschicht liefert beim Destillieren rund 75 g Äthylrhodanid (87% der Theorie).

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 146° (korr.). Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther.

Dicyandiamid,

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ C \cdot NH \cdot C{\equiv}N \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Guanidincarbonsäure-nitril

Zur Darstellung von Dicyandiamid verfährt man nach Söll und Stutzer[3]) folgendermaßen:

5 kg Kalkstickstoff werden mit 10 Liter Wasser zu einem Brei

[1]) Ber. 40 (1907) 3215.
[2]) Ber. 40 (1907) 3215.
[3]) Ber. 42 (1909) 4534.

angerührt; die Masse wird zum Sieden erhitzt und 30 Minuten lang im Sieden erhalten. Die heiße Flüssigkeit wird durch ein Nutschfilter vom Schlamm getrennt, der letztere mit Wasser ausgewaschen. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat Dicyandiamid in Kristallen aus. Man filtriert die Kristalle ab, verdünnt das Filtrat mit Wasser zu 10 Litern und benutzt die Flüssigkeit aufs neue zum Ausziehen von 5 kg Kalkstickstoff. Man gewinnt 60—75% des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffs in Form von Dicyandiamid.

Die Kristalle des Dicyandiamides enthalten ein wenig Kalk, der beim Liegen an der Luft in Calciumcarbonat übergeht. Durch Umkristallisieren kann die Verbindung ganz rein erhalten werden.

Eigenschaften: Blättchen oder dünne Tafeln vom Schmp. 205°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Dicyandiamidin über.

Dicyandiamidin,

$$\begin{array}{l} NH \\ \| \\ C{-}NH\cdot CO\cdot NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Guanylharnstoff

Söll und Stutzer[1]) geben folgende Vorschrift:

180 g konz. Schwefelsäure werden mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt. In die heiße Flüssigkeit trägt man nach und nach 300 g Dicyandiamid ein, verdünnt sie auf etwa $1^1/_2$ Liter und erwärmt darauf ungefähr 10 Minuten lang im Wasserbade. Die warme Flüssigkeit bringt man in eine zum Schütteln geeignete Flasche, kühlt ab und beginnt sofort mit dem Schütteln, damit kleine Kristalle von Guanylharnstoffsulfat entstehen, die sich nachher in der Flüssigkeit gleichmäßig verteilen lassen.

Wenn die Temperatur auf ca. 40° gesunken ist, wird die berechnete Menge Bariumhydroxyd (ungefähr 580 g) in die Schüttelflasche gebracht und das Gemisch eine Stunde lang kräftig geschüttelt. Man nimmt eine Probe heraus, filtriert und prüft, ob das Filtrat eine nur schwache Reaktion auf Schwefelsäure gibt. Je nach dem Befunde muß man entweder eine geringe Menge von Guanylharnstoffsulfat oder von Bariumhydroxyd hinzugeben, bis sich ganz wenig des löslichen Sulfates im Überschuß befindet. Jedesmal wird inzwischen eine Stunde lang kräftig geschüttelt. Dann bringt man den Brei auf ein großes Nutsch-

---

[1]) Ber. 42 (1909) 4534.

filter, saugt die Flüssigkeit ab und wäscht das Bariumsulfat mit wenig Wasser aus.

Das freie Dicyandiamidin zieht sehr schnell Kohlensäure aus der Luft an; es muß daher in geeigneter Weise vor dem Zutritt der Kohlensäure geschützt werden. Die Lösung wird in großen Fraktionierkolben im Vakuum (bei 10—12 mm Druck) bei Zimmertemperatur eingedunstet, bis sich einige Kristalle ausscheiden. Dann taucht man den Kolben in ein Gefäß ein, das auf 40° erwärmtes Wasser enthält, und destilliert im Vakuum die letzten Anteile des Wassers ab. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Alkohol kann man den freien Guanylharnstoff reinigen, hat aber stets darauf zu achten, daß durch Vorlage geeigneter Absorptionsröhren der Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure ferngehalten wird.

Eigenschaften: Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol), die 1 Mol. Kristallalkohol enthalten. Schmp. 105°. Die Verbindung zieht Kohlensäure und Wasser an. Leicht löslich in Wasser und heißem Äthylalkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Chlorhydrat des Formimidoäthylesters,

$$CH\lessgtr\begin{matrix}NH \cdot HCl\\ OC_2H_5\end{matrix}$$

Die Darstellung der Verbindung gelingt nach Pinner[1]) nur, wenn in eine Mischung von vollkommen wasserfreier Blausäure und der genau berechneten Menge Alkohol etwas mehr als 1 Mol. Chlorwasserstoff eingeleitet wird.

Man mischt in einem Kölbchen, welches mit einem Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr versehen ist, molekulare Mengen wasserfreier Blausäure und absoluten Alkohols, fügt die 3—4fache Menge absoluten Äther hinzu, kühlt das Gefäß mittels einer Kältemischung ab (um den Zutritt von Feuchtigkeit zu verhindern, legt man ein Chlorcalciumrohr vor) und leitet gut getrockneten Chlorwasserstoff in mäßig starkem Strom unter beständigem Schütteln des Kolbens ein. Sobald das Salzsäuregas nicht mehr vollständig absorbiert wird, die Flüssigkeit also schwach zu rauchen beginnt, unterbricht man das Einleiten und schüttelt das Reaktionsgefäß noch einige Zeit in der Kältemischung. Es scheidet sich dann das Chlorhydrat des Imidoesters in farblosen Kristallen aus. Man filtriert unter möglichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit, wäscht mit trockenem Äther und trocknet im Vakuumexsikkator.

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. Verlag von F. Oppenheim.

Eigenschaften: Glänzende, durchsichtige Prismen, die durch Wasser augenblicklich zu Salmiak und Ameisensäureester zersetzt werden, sich in absolutem Alkohol zunächst klar lösen, sehr bald aber unter Abscheidung von Salmiak zu Orthoameisensäureester zerlegt werden. Auch an trockener Luft tritt langsamer Zerfall ein. Beim Erwärmen erfolgt rasche Zersetzung.

Chlorhydrat des Acetimidoäthylesters,

$$H_3C \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NH \cdot HCl \\ \searrow OC_2H_5 \end{smallmatrix}$$

Man leitet nach Pinner[1]) Chlorwasserstoff in ein molekulares Gemisch von Acetonitril und absolutem Alkohol unter Kühlung mit Eiswasser so lange ein, bis etwas mehr als 1 Mol. des Gases aufgenommen ist. Dann läßt man die Mischung stehen, bis das Reaktionsprodukt auskristallisiert ist. Man filtriert unter möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit ab, wäscht mit trockenem Äther und trocknet im Vakuumexsikkator.

Eigenschaften: Glasglänzende, durchsichtige, rhomboederähnliche Prismen, die nur schwer die letzten Reste überschüssiger Salzsäure verlieren. Beginnt bei 85° zu erweichen und schäumt bei 98 bis 100° auf unter Zersetzung in Chloräthyl und Acetamid. Mit Wasser tritt augenblicklich Zersetzung ein.

Formamidin-chlorhydrat,

$$CH \begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix} \cdot HCl$$

Nach Pinner[1]) entsteht die Verbindung innerhalb 2—3 Tagen, wenn salzsaurer Formimidoester mit etwas überschüssigem, absolut ätherischem Ammoniak übergossen unter öfterem Umschütteln stehen bleibt. Man filtriert von etwa noch vorhandenem Salmiak ab und dampft das Filtrat bei nicht hoher Temperatur ein. Wegen der anfangs ziemlich großen Heftigkeit der Reaktion zwischen dem salzsauren Formimidoester und dem Ammoniak wendet man nicht zu starkes Ammoniak an. Die Umsetzung ist am besten in der Weise zu bewirken, daß man eine kleine Menge starken alkoholischen Ammoniaks (ca. 10—12proz.) mit der 3—4fachen Menge Alkohol verdünnt, in kleinen Anteilen und unter Umschütteln den salzsauren Formimidoester einträgt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, dann wieder eine neue Menge des starken Ammoniaks hinzufügt, wieder mit dem Imidoesterzusatz fast neutralisiert und so fortfährt, bis der Imidoester auf-

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. Verlag von F. Oppenheim.

gebraucht ist. Man filtriert schließlich die Lösung (wenn nötig) und dampft sie im Vakuum bei niedriger Temperatur ein.

Eigenschaften: Lange, große, blättrige Kristalle, die sehr zerfließlich sind; äußerst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

Acetamidin-chlorhydrat,

$$H_3C \cdot C \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow NH_2 \end{matrix} \cdot HCl$$

Man läßt nach Pinner[1]) salzsauren Acetimidoester 4—5 Tage mit etwas überschüssigem, absolut alkoholischem Ammoniak stehen, filtriert dann die Lösung von etwa noch vorhandenem Salmiak ab, dampft auf dem Wasserbade den Alkohol fort und läßt dann im Exsikkator kristallisieren.

Eigenschaften: Zollange, klare Prismen, die etwas zerfließlich sind und bei 166—167° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Tertiäres Nitrosobutan,

$$\begin{matrix} H_3C \searrow \\ H_3C \rightarrow \\ H_3C \nearrow \end{matrix} C—NO$$

Die Darstellung von Nitrosobutan gelingt nach folgender Methode von Bamberger und Seligmann[2]):

Eine mit 10 g Eis versetzte, in einem Scheidetrichter befindliche Lösung von 1 g tert. Butylamin in 5 ccm Äther wird mit 20 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (entsprechend 0,182 g Sauerstoff) vermischt und unter Verschluß andauernd geschüttelt. Der Äther beginnt nach wenigen Minuten eine hellblaue, zusehends stärker werdende Färbung anzunehmen. Nach 6 Minuten — bei längerem Schütteln verblaßt die Farbe wieder — wird die obere, tief azurblaue Schicht abgehoben, mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure gewaschen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nachdem diese Operation etwa 16mal mit je 1 g Amin wiederholt ist, destilliert man die gesamten Extrakte rasch zweimal hintereinander ohne Kolonne auf dem Wasserbade ab; das Nitrosobutan ist so leicht flüchtig, daß es dabei vollständig mit dem Äther übergeht, und aus dem tiefblau gefärbten Kondensat ohne weiteres in analysenreiner Form isoliert werden kann.

Die Trennung des Nitrosobutans vom Äther ist unter allen Umständen mit großen Verdunstungsverlusten verknüpft, daß nur ein

[1]) Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892. Verlag von F. Oppenheim.

[2]) Ber. 36 (1903) 686.

verhältnismäßig kleiner Bruchteil der Nitrosoverbindung isoliert werden kann. Es ist am vorteilhaftesten, das Lösungsmittel durch einen Strom sehr sorgfältig getrockneter Druckluft ohne Erwärmung zu entfernen. Kleine Mengen Ätherextraktes — nie mehr als 10 ccm auf einmal — werden in ein Kristallisierschälchen von 4 ccm Durchmesser gebracht; über dieses wird ein abgesprengter Trichter gestülpt und das Ganze auf den Boden einer Brühlschen Vorlage gesetzt, aus welcher das Drehgestell entfernt ist. Die Druckluft passiert erst zwei lange Chlorcalciumröhren, hierauf vier mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen, zum Schluß ein Wattefilter, und gelangt dann mittels eines durch den oberen Tubus der Vorlage geführten Glasrohres eben unter die Oberfläche der blauen Ätherlösung. Wenn der größte Teil des Äthers verdunstet ist, beginnen sich an der Schalenwand weiße, seideglänzende Nadeln abzuscheiden; in dem Augenblick, wo die letzten Ätherreste sich verflüchtigen, verschwindet das Blau vollständig und der Boden des Gefäßes bedeckt sich mit farblosen, wasserhellen, glasglänzenden Prismen reinen Nitrosobutans. Es wird möglichst schnell mit einem Platin- oder Nickelspatel (nicht mit einem Eisenspatel, da sich sonst die Kristalle ein wenig bräunlich färben) auf Ton gebracht, abgepreßt und — um Verluste zu vermeiden — sofort in ein verschlossenes Wägegläschen gebracht. Wegen der ungeheuren Flüchtigkeit der Substanz (sie dürfte darin von keinem bekannten kristallisierten Stoff übertroffen werden) lassen sich auf 16 g Butylamin nicht mehr als 0,7 g der Nitrosoverbindung in festem Zustand isolieren; ca. 14 g der Oxydation entgangenes Butylamin können zurückgewonnen werden.

Eigenschaften: Farblose Prismen, die sich im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen bei 76—76,5° zu einem tiefblauen Öl verflüssigen. Sehr flüchtig; einige auf einem Uhrglas ausgebreitete Kriställchen sind im Laufe ganz kurzer Zeit völlig verdunstet. Besitzt angenehm kampferartigen Geruch. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Petroläther. Die Lösungen sind zunächst farblos, werden aber (infolge Dissoziation in die monomolekulare Form) tiefblau.

Tetramethyläthylen-nitrosochlorid,

$$\begin{array}{c} H_3C \\ H_3C \end{array}\!\!>\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}<\!\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

1-Nitroso-2-chlor-1,1,2,2-tetramethyläthan

Man löst nach Thiele[1]) Tetramethyläthylen in überschüssiger, starker alkoholischer Salzsäure und fügt unter guter Kühlung eine

[1]) Ber 27 (1894) 455.

konz. Natriumnitritlösung in geringem Überschuß hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich rein blau, bei Überschuß von Nitrit grün, und läßt beim Verdünnen mit Wasser das Nitrosochlorid als hellblauen Niederschlag ausfallen, der, mit Wasser gewaschen und zwischen Tonplatten trocken gepreßt, rein ist.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Blaues Pulver von kampferartigem, zugleich etwas stechendem Geruch, welches bei 121° unter geringer Gasentwicklung schmilzt. Trotz des hohen Schmelzpunktes ist die Substanz äußerst flüchtig und sublimiert leicht in kleinen, glänzenden Kriställchen. Selbst größere Mengen verschwinden rasch von offenen Uhrgläsern. Sehr löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser.

1,1-Clornitroso-äthan,

$$H_3C \cdot C\begin{cases} H \\ Cl \\ NO \end{cases}$$

Zur Darstellung von Chlornitrosoäthan verfährt man nach Piloty und Stock[1]) folgendermaßen:

Eine Lösung von 160 g Hydroxylaminchlorhydrat in 250 g Wasser wird vorsichtig mit einer Lösung von 63 g Ätznatron in 120 g Wasser versetzt; zu dem erkalteten Gemisch werden 120 g käuflicher Acetaldehyd gegeben, worauf man die so erhaltene Acetaldoximlösung mit konz. Salzsäure ansäuert. Man kühlt nun mit einer Kältemischung und leitet einen kräftigen Chlorstrom ein, bis sich keine Nitrosoverbindung mehr abscheidet. Die zuerst entstehenden blauen Tröpfchen erstarren sehr bald zu einer weißen Kristallmasse, welche abfiltriert und auf Ton getrocknet wird. Die Substanz ist sofort analysenrein.

Ausbeute 29 g Chlornitrosoäthan.

Eigenschaften: Farblose Blättchen, die bei 65° zu einer tiefblauen Flüssigkeit schmelzen, welche bald farblos wird und dann nicht mehr erstarrt. Leicht löslich in Äther, Methylalkohol und Petroläther.

Dimethylnitrosamin,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>N \cdot NO$$

Nach Renouf[2]) wird Dimethylnitrosamin in folgender Weise hergestellt:

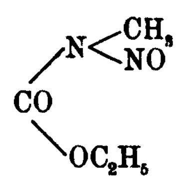
[1]) Ber. 35 (1902) 3113.

[2]) Ber. 13 (1880) 2170.

200 g salzsaures Dimethylamin werden in 100 g Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert; hierzu wird eine Lösung von 180 g Natriumnitrit in 200 g heißen Wassers allmählich zugegeben und das Gemisch fast bis zur Trockene destilliert, wobei das Nitrosamin mit den Wasserdämpfen übergeht. Kleine Mengen der Base entziehen sich der Wirkung der salpetrigen Säure und finden sich im Destillat wieder; zu ihrer Entfernung wiederholt man die Destillation nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure. Aus der wässerigen Lösung gewinnt man das Nitrosamin durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat, wobei sich die Verbindung als gelbliches Öl abscheidet. Dasselbe wird nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch einmalige Destillation rein erhalten.

Eigenschaften: Gelbliches Öl von eigentümlichem, charakteristischem Geruch und alkalischer Reaktion, das unter 724 mm Druck bei 148,5° siedet. Verbindet sich mit Salzsäure zu dem gut kristallisierenden Chlorhydrat $(CH_3)_2N \cdot NO,HCl$.

Nitrosomethylurethan,



Nitrosomethylcarbaminsäureäthylester

Man mischt nach Pechmann[1]) gleiche Volumina Äther und Urethan und leitet salpetrigsaure Gase (aus Arsenik und Salpetersäure) in die Flüssigkeit, bis dieselbe eine schmutziggraue Farbe angenommen hat. Dann wird mit Soda gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum rektifiziert.

Benutzt man die Verbindung zur Darstellung von Diazomethan, so ist das Rektifizieren nicht nötig.

Beim Arbeiten mit der Verbindung ist größte Vorsicht nötig, da sie (wie ihr Dampf) auf Haut, Lunge und Augen höchst schädlich einwirkt!

Eigenschaften: Gelbrote Flüssigkeit, welche unter 27 mm Druck bei 70° siedet. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht Diazomethan.

---

[1]) Ber. 28 (1895) 856.

Nitrosomethylharnstoff,

$$CO\begin{cases} N\begin{cases} CH_3 \\ NO \end{cases} \\ NH_2 \end{cases}$$

Nach **Brüning**[1]) erfolgt die Darstellung von Nitrosomethylharnstoff folgendermaßen:

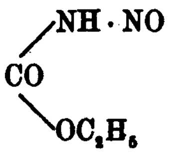
50 g salpetersaurer Methylharnstoff werden in warmem Wasser gelöst; die Lösung wird bis zur wieder beginnenden Kristallisation abgekühlt. Man setzt nun fein zerstoßenes Eis und die berechnete Menge festen Natriumnitrits hinzu, worauf sich die Nitrosoverbindung sofort in kleinen, gelblichen Blättchen ausscheidet. Zugleich macht sich ein stechender Geruch nach Isocyansäureester bemerkbar, und es entweichen bei ungenügender Kühlung nitrose Dämpfe.

Verarbeitet man mehr als 50 g Harnstoffnitrat in einer Portion, oder gibt man das Natriumnitrit gelöst zu, so wird die Ausbeute beeinträchtigt.

Die Reinigung geschieht am besten durch Umkristallisieren aus Äther.

Eigenschaften: Schwach gelbe Tafeln, die nach dem Trocknen (bei 100°) unter Zersetzung bei 123—124° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Bei längerem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt.

Nitrosourethan,



Die Reindarstellung dieses sehr zersetzlichen Körpers gelingt nach J. Thiele und Lachmahn[2]) nur unter Einhaltung folgender Vorschrift:

In eine Lösung von 10 g Nitrourethan-ammonium und 4 g Eisessig in 150 ccm Wasser werden unter Kühlung mit Wasser allmählich 6 g Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Sollte sich eine stärkere Gasentwicklung zeigen, so bringt man das Gemisch durch Eiszusatz sofort wieder auf Zimmertemperatur. Die Flüssigkeit wird sogleich gelb, und bald scheiden sich gelbe Flocken einer Zinkverbindung aus. Nach

[1]) Ann. **253** (1889) 6.

[2]) Ann. **288** (1895) 304.

einer Stunde setzt man viel Eis zu, macht stark ammoniakalisch und saugt nach kurzem Umschütteln so schnell als irgend möglich auf einem großen Nutschenfilter ab. Ist der Rückstand noch gelb, so wäscht man mit kaltem Ammoniak nach. Das Filtrat wird mit Eis und einer Lösung von 8 g Silbernitrat versetzt und mit Essigsäure eben sauer gemacht. Es scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, der dann plötzlich in tiefes Gelb umschlägt. Man verdünnt mit Wasser auf 2 Liter, rührt gut um und läßt 15 Minuten stehen[1]). Das Nitrosourethansilber setzt sich rasch zu Boden und die überstehende Flüssigkeit ist völlig farblos. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol erhält man 10 g Silbersalz, welches am besten sofort weiter verarbeitet wird. Soll es aufbewahrt werden, so ist es möglichst rasch zu trocknen, weil es sich in feuchtem Zustand sehr schnell zersetzt.

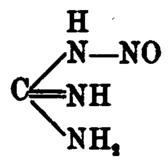
Um das Silbersalz in freies Nitrosourethan überzuführen, wird die Verbindung mit etwas Eis und Wasser übergossen und mit einer Natriumchloridlösung in geringem Überschuß versetzt. Man schüttelt etwa 5 Minuten durch, saugt dann ab und wäscht mit wenig Eiswasser, bis das Filtrat nur schwach gelb gefärbt durchläuft. Dieses Filtrat bringt man in einen Scheidetrichter mit Eis, überschichtet mit Äther, versetzt mit einem ganz geringen Überschuß von Schwefelsäure und äthert mehrmals möglichst rasch aus, bis der Äther nur noch schwach gefärbt wird. Die Ätherlösung wird einige Stunden über Chlorcalcium getrocknet und im trockenen Luftraum, zuletzt im Exsikkator verdunstet.

10 g Silbersalz geben 4 g reines Nitrosourethan.

E i g e n s c h a f t e n : Gelbe, harte, kristallinische Krusten (durch Verdunsten der Ätherlösung); schöne Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 51—52° unter völliger Zersetzung (Bildung von Aldehyd); die Zersetzung beginnt schon bei 40°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Methylalkohol, Aceton, weniger leicht in Wasser. Wenig löslich in Ligroin. Die wässerige Lösung zersetzt sich ziemlich rasch; von Alkalien und Mineralsäuren wird sie sofort unter heftiger Gasentwicklung zerstört. Der feste Körper ist einigermaßen beständig; man muß ihn jedoch kühl und über Schwefelsäure aufbewahren.

[1]) Bei längerem Stehen wird das Silbersalz leicht von gleichzeitig entstehendem Hydrazincarbonsäureester reduziert.

Nitrosoguanidin,



Man verfährt nach J. Thiele[1]) folgendermaßen:

30 g Nitroguanidin werden mit $^1/_2$ Liter Wasser fein zerrieben und mit 100 g Zinkstaub zusammengerührt. Dann setzt man auf einmal ein abgekühltes Gemisch von 10 ccm Schwefelsäure mit ca. 50 ccm Wasser hinzu. Es tritt anfangs geringe Gasentwicklung ein, dann erwärmt sich die Flüssigkeit auf 40—50°; weiteres Steigen der Temperatur ist evtl. durch Eiszusatz zu verhindern. Nach 5—10 Minuten sind die feinen Nädelchen des Nitroguanidins verschwunden; an ihre Stelle ist ein graugelber, flockiger Niederschlag getreten und die Flüssigkeit hat sich intensiv gelb gefärbt. Jetzt saugt man sofort auf dem Nutschenfilter ab und zieht den Rückstand auf dem Filter wiederholt mit kleinen Portionen heißen, aber nicht kochenden Wassers aus, bis die ablaufenden Tropfen im Rohr des Trichters nicht mehr stark gelb gefärbt erscheinen. Man verbraucht dabei etwa 1—1,5 Liter Wasser. Filtrat und Waschwässer werden sofort auf 0° abgekühlt und einige Stunden auf Eis gestellt. Dabei scheidet sich der größte Teil des Nitrosoguanidins in gelben, aus feinen Nadeln bestehenden Flocken aus, welche nach dem Waschen mit Wasser direkt analysenrein sind, wenn die Reduktion im geeigneten Moment unterbrochen wurde. Sind dagegen die Kristalle mit Nitroguanidin verunreinigt oder, was mitunter vorkommt, enthalten sie Zink, so löst man sie in verdünnter, auf 0° abgekühlter Salzsäure, welche Nitroguanidin nicht auflöst, und filtriert sofort in überschüssige, abgekühlte, mit Chlorammonium versetzte Sodalösung, wobei der Nitrosokörper als feines, gelbes Pulver ganz rein ausfällt.

Eigenschaften: Feine gelbe Nadeln oder gelbes Pulver; verpufft, ohne vorher zu schmelzen, bei 160—165° ziemlich heftig. In kaltem Wasser mit gelber Farbe schwer löslich, etwas leichter in heißem; unlöslich in Alkohol und Äther.

Knallsäure, C:NOH

Die freie Knallsäure[2]) ist eine außerordentlich unbeständige Verbindung. Im folgenden wird deshalb nur die Darstellung ihrer beiden wichtigsten Salze beschrieben.

---

[1]) Ann. 273 (1893) 133.

[2]) Dr. H. Wieland, Die Knallsäure, Sammlung chemischer und chem.-technischer Vorträge, 14. Bd.

I. Knallsilber, CNOAg

Nach Nef[1]) wird Knallsilber am besten auf folgende Weise erhalten:

5 g Silber werden in 100 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,34) aufgelöst; die noch warme Lösung wird in 150 ccm Alkohol (90proz.) gegossen und dann 5—10 Minuten lang (bis zum Eintritt der Reaktion) auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion verläuft dann ohne weiteres Erhitzen sehr energisch weiter, und es scheidet sich das Knallsilber in prächtigen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt regelmäßig 6,5 g oder mehr, und das Filtrat enthält nur Spuren von Silber. Das Salz ist sehr explosiv; man kann es aber ohne Gefahr auf Filtrierpapier trocknen und mit einer weichen Rürste sammeln.

Eigenschaften: Weiße Nadeln, die ungeheuer explosiv (viel explosiver als Knallquecksilber) sind. Selbst bei leisester Berührung mit einem Platinspatel explodieren sie momentan. 1 Liter Wasser löst bei 13° 0,075 g, bei 30° 0,18 g des Salzes.

II. Knallquecksilber, $(CNO)_2Hg$

Nach einer von L. de Rruyn[2]) modifizierten Methode von Beckmann[3]) verfährt man folgendermaßen:

1. Man löst 25 g Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur in 300 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,34) und gießt die erhaltene grünliche Lösung unter fortwährendem Schütteln in einen großen Rundkolben, welcher 250 g Alkohol (90proz.) enthält (nicht umgekehrt den Alkohol zur salpetersauren Lösung gießen! Gefahrvoll!). Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist wasserhell. Wenn die Reaktion nicht spontan anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis sich Bläschen zu entwickeln beginnen, und stellt sodann den mit einem weiten Glasrohr als Luftkühler versehenen Kolben ins Freie. Ohne daß sich jemals braune Dämpfe entwickeln, geht die Reaktion ziemlich stürmisch vor sich, während sich das Knallquecksilber allmählich absetzt.

Wenn man die Gefäße genügend groß wählt, kann man 300 bis 400 g Quecksilber in einer Portion verarbeiten.

2. Man löst ohne Erwärmen 25 g Quecksilber in 250 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), gießt die grüne Lösung auf einmal zu 250 g

[1]) Ann. 280 (1894) 308.

[2]) Ber. 19 (1886) 1370.

[3]) Ber. 19 (1886) 993.

Alkohol (0,8), die sich in einem Dreiliterkolben befinden, und mischt gut. Nach etwa 10 Minuten beginnt die Entwicklung von Dämpfen, die Reaktion wird dann immer lebhafter, schließlich unter Entweichen dicker weißer Dämpfe stürmisch. Später flaut die Gasentwicklung ab; sie ist nach etwa $^1/_2$ Stunde beendet. Man verdünnt alsdann mit viel Wasser und wäscht das abgeschiedene Knallquecksilber durch Dekantation mit Wasser. Die Reaktion muß unter einem gut ziehenden Abzug oder im Freien ausgeführt werden, da die entweichenden Dämpfe giftig sind[1]).

Eigenschaften: Weiße Nadeln (aus Wasser), welche $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, in heißem Wasser löst es sich in 130 Teilen. Ein Umkristallisieren des Salzes in Wasser erfolgt am besten unter Zusatz geringer Mengen von Salpetersäure[2]). Bessere Lösungsmittel sind Ammoniak und Zyankaliumlösung, Pyridin und Salpetersäure, aus welchen Lösungen das Knallquecksilber durch Wiederausfällen in gereinigtem Zustande wieder gewonnen werden kann[3]). Explodiert beim Erhitzen, sehr leicht beim Reiben und mäßigem Schlag und beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure. Anhaltendes Kochen mit Wasser bewirkt völlige Zersetzung in Quecksilberoxyd, Hydroxylamin und Kohlensäure.

Erhitzt man Knallquecksilber im Kapillarrohr bei 70° beginnend langsam höher, so explodiert es naeh Heß bei 152°; erhitzt man es rasch, so explodiert es bei 187°.

Formaldoxim,

$$\frac{H}{H}\!>\!C{=}NOH$$

Über die Darstellung von Formaldoxim machen Dunstan und Bossi[4]) folgende Angaben:

Man versetzt eine wässerige Lösung von Formaldehyd mit einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, der soviel Ätznatron zugesetzt ist, als gerade der Salzsäure des Chlorhydrates entspricht. Die Mischung erwärmt sich. Unmittelbar nach dem Vermischen extrahiert man die noch warme Flüssigkeit mehrmals mit Äther, trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat oder Calciumchlorid und destilliert den Äther bei möglichst niedriger Temperatur ab. Als Rückstand erhält

[1]) S. auch Dr. R. Escales und Dr. A. Stettbacher, Die Initialsprengstoffe, Verlag von Veit & Co.

[2]) S. Dr. R. Knoll, Das Knallquecksilber, Verlag E. Hartleben, Wien.

[3]) Dr. R. Escales und Dr. A. Stettbacher, Die Initialsprengstoffe, Verlag von Veit & Co.

[4]) J. Chem. Soc. 73 (1898) 353.

man Formaldoxim als farblose Flüssigkeit, die sich leicht polymerisiert, aber doch vorsichtig destilliert werden kann.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 84°, die bei gewöhnlicher Temperatur infolge von Polymerisation allmählich gelatiniert.

Acetoxim,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C{=}NOH$$

Acetonoxim

1. Man löst nach V. Meyer und Janny[1]) 70 g Hydroxylaminchlorhydrat in 530 ccm 10proz. Sodalösung (enthaltend 53 g wasserfreies Natriumcarbonat) und fügt 73 ccm Aceton hinzu. Man läßt die Mischung in verschlossener Flasche stehen, wobei im Verlauf von 24 Stunden der Geruch nach Aceton verschwindet. Dann extrahiert man die genau neutrale Lösung mit Äther, trocknet die Ätherextrakte mit Chlorcalcium und destilliert die Hauptmenge des Äthers vorsichtig aus dem Wasserbade ab. Den Destillationsrückstand überläßt man in einer lose zugedeckten Schale an einem kühlen Ort der Kristallisation, wobei das Acetoxim in Kristallen hinterbleibt, die ihrer Flüchtigkeit wegen bald gesammelt und in geschlossener Flasche aufbewahrt werden.

Ausbeute 25—30 g.

2. Ein etwas umständlicheres, aber billigeres Verfahren der Darstellung von Acetoxim ist von W. L. Semon[2]) ausgearbeitet. Man löst 325 g trockenes Natriumcarbonat in 900 ccm Wasser und sättigt die Lösung mit Schwefeldioxyd. Die entstandene heiße Lösung wird mit fließendem kalten Wasser und zuletzt in einer Kältemischung gekühlt, dann allmählich (im Laufe von 20—30 Minuten) zu einer Lösung von 410 g techn. Natriumnitrit (95proz.) in 1,5 Liter Wasser gefügt. Die Nitritlösung wird vorher mit 1,5 kg zerstoßenem Eis versetzt und während des Zusetzens der Bisulfitlösung mit einem Rührwerk in Bewegung gehalten. Durch Kühlen mit Eis-Kochsalzmischung sorgt man dafür, daß die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 0° steigt. In die nun stark alkalisch gewordene Lösung wird unter fortgesetztem Rühren und Kühlen Schwefeldioxyd eingeleitet, bis saure Reaktion auftritt. Das Einleiten von Schwefeldioxyd muß noch solange fortgesetzt werden, bis die braune Färbung, die gegen Ende der Reaktion auftritt, verschwunden ist; besonders in diesem Stadium tritt leicht Temperaturerhöhung auf, die aber sorgfältig hintangehalten werden muß.

---

[1]) Ber. 15. (1882) 1324, 1529.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 45 (1923) 188.

Die so erhaltene Lösung von hydroxylamindisulfonsaurem Salz wird nunmehr in folgender Weise mit Aceton zum Acetoxim umgesetzt: Man fügt zu dem kalten Reaktionsgemisch 420 ccm Aceton und erhitzt das Gemisch auf 70°, die Temperatur, bei welcher die Oximbildung stattfindet. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten und über Nacht stehen. Hierauf wird mit 30proz. Natronlauge neutralisiert (Indikator: Lackmus), was die Ausscheidung von Acetoxim als ölige Schicht zur Folge hat. Das Öl wird abgetrennt und die wässerige Schicht zweimal mit je 100 ccm Benzol extrahiert. Beim Vermischen der benzolischen Extrakte mit dem Öl trennt sich Wasser ab, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit destilliert wird. Das Acetoxim geht bei 133—136° über.

Ausbeute: 280—320 g Acetoxim.

Eigenschaften: Farblose, harte Prismen, die bei 59—60° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, sowie in wässerigen Alkalien und Säuren. Verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft.

Bis-isonitrosocyclopentadiën,

$$\left[\begin{array}{l} CH=CH \\ | \qquad >C=NOH \\ CH=CH \end{array}\right]_2$$

Man läßt zur Darstellung von Bis-isonitrosocyclopentadiën nach J. Thiele [1]) ein Gemisch molekularer Mengen von frisch destilliertem Cyclopentadiën und Äthylinitrit in eine Auflösung von 1 Äquivalent Natrium in der 15fachen Menge absolutem Alkohol bei 20—30° eintropfen, wobei man wegen der entstehenden starken Erwärmung mit Wasser kühlt. Die tief rotbraune Flüssigkeit wird mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge versetzt, zur Entfernung von Schmieren und unverändertem Kohlenwasserstoff zweimal ausgeäthert, dann unter Kühlung schwach schwefelsauer gemacht und sofort erschöpfend ausgeäthert. Der über Natriumsulfat getrocknete, gelbbraune Ätherextrakt hinterläßt das rohe Oxim in fast weißen Kristallkrusten.

Ausbeute 70—90% vom Cyclopentadiën. Durch mehrmaliges rasches Umkristallisieren aus heißem Wasser in kleinen Portionen kann die Substanz gereinigt werden.

Eigenschaften: Weißes Kristallpulver vom Schmp. 185 bis 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser; fast unlöslich in Benzol und Ligroin, schwer in Essigester, leicht in Methyl- und Äthylalkohol.

---

[1]) Ber. **33** (1900) 669.

Dimethylglyoxim,

$$\begin{array}{l} CH_3-C:NOH \\ \quad\;\;\; | \\ CH_3-C:NOH \end{array}$$

Diacetyldioxim

Das als Reagens auf Nickelionen wichtige Dimethylglyoxim wird durch Überführung von Methyl-äthyl-keton in Isonitroso-methyläthylketon und Umsetzung dieser Verbindung mit Hydroxylamin dargestellt. Für diesen von Gandarin[1]) gefundenen Reaktionsgang haben R. Adams und O. Kamm[2]) die folgende gute Arbeitsvorschrift gegeben.

850 ccm trockenen Methyläthylketons (siehe S. 76) werden unter Rühren mit einer mechanischen Rührvorrichtung mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt und auf 40° erwärmt, wobei die Flüssigkeit gewöhnlich rötlichbraune Farbe annimmt. Hierzu fügt man unter ständigem lebhaften Rühren 1200 ccm Amylnitrit, und zwar zweckmäßig so, daß je 250 ccm davon im Laufe von etwa 30 Minuten zufließen. Der Zusatz der gesamten Menge darf keinesfalls schneller als im Laufe von 2 Stunden geschehen. Das Reaktionsgemisch muß dabei eine Temperatur von 40 bis 50° besitzen. Da die Umsetzung stark exotherm ist, hat man für Kühlung durch Wasser und Eis zu sorgen. Ist das Nitrit zugesetzt, so entfernt man das Kühlmittel und setzt das Rühren noch 15—30 Minuten fort.

Das Reaktionsgemisch besteht jetzt in einer amylalkoholischen Lösung von Diacetylmonoxim. Zur Beseitigung des Amylalkohols wird die Flüssigkeit unter fortgesetztem kräftigem Rühren mit einer kalten Lösung von 450 g Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser versetzt und das Rühren noch weitere 30 Minuten fortgesetzt. Beim Zusatz der Lauge geht die helle Farbe der Lösung in rötliches Braun über. Mittels des Scheidetrichters trennt man die entstandene wäßrig-alkalische Lösung der Isonitrosoverbindung vom Amylalkohol, zu dessen vollständiger Entfernung die alkalische Flüssigkeit noch zweimal mit je 300 ccm Äther ausgeschüttelt wird.

Die alkalische Lösung des Monoxims teilt man nun in 2 Hälften und versetzt sie mit der Lösung der molekularen Menge Hydroxylaminlösung, dargestellt aus dem Salz durch Neutralisieren mittels Natronlauge (Indikator: Lackmus). Die Kolben, in denen sich das Reaktionsgemisch befindet, erhitzt man sogleich auf dem Dampfbad, auf dem sie eine Stunde (nicht länger) verbleiben. Gewöhnlich scheidet sich schon gleich bei diesem Zusatz einiger Niederschlag aus; die Hauptmenge des

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 77, 414.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1281.

Reaktionsproduktes kommt aber erst nach dem Erhitzen als gelbe, fianmige Substanz zur Abscheidung. Während des Erhitzens entweicht Ammoniak.

Die heiße Flüssigkeit wird nach dem 1stündigen Erhitzen sogleich filtriert und das Dioxim mit heißem Wasser gewaschen. Man kühlt dann die Mutterlauge rasch ab und fügt, um auch den noch als Natriumsalz in Lösung befindlichen Teil des Dioxims zu gewinnen, eine konz. Lösung von Ammoniumchlorid hinzu. Die dadurch zur Ausscheidung gebrachte Menge Dioxim wird auf ein anderes Filter gebracht und ebenfalls mit heißem Wasser gewaschen. In beiden Fällen verwendet man etwa 2 Liter Waschwasser. Man läßt die Substanz 20—30 Minuten auf der Pumpe und breitet sie dann zum Trocknen auf Filtrierpapier aus.

Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt beträgt etwa 550—600 g. Wenn sorgfältig nach der Vorschrift gearbeitet wurde, besitzt die Substanz bereits den richtigen Schmelzpunkt (240°). Um ein farbloses Produkt zu erhalten, ist es gleichwohl gut, folgendes Reinigungsverfahren anzuwenden: Man löst die Substanz in gerade soviel 8proz. Natronlauge, als zu ihrer Auflösung auf dem Wasserbad nötig ist. Die entstandene dunkle Lösung wird filtriert und noch heiß mit konz. Ammoniumchloridlösung versetzt, bis die Menge der entstehenden Ausscheidung nicht mehr zunimmt. Dann saugt man das Dioxim sogleich ab und wäscht es mit heißem Wasser. Ist das Produkt dann noch nicht farblos, so wiederholt man dieses Reinigungsverfahren.

Die Substanz wird dann umkristallisiert, wenn nötig nach vorausgehendem Reinigen durch Erhitzen (auf dem Wasserbad) mit der 2fachen Gewichtsmenge 95proz. Alkohols, Absaugen und Nachwaschen mit etwas Alkohol. Das Umkristallisieren der so vorgereinigten, ungelöst gebliebenen Substanz geschieht dann unter Verwendung der 11- bis 13fachen Menge 95proz. Alkohols. Um ein klein kristallisiertes Produkt, wie es für analytische Zwecke erwünscht ist, zu erhalten, wird die heiße Lösung unter lebhaftem Schütteln rasch gekühlt. Ausbeute an reinem Produkt: etwa 500 g.

Eigenschaften: Farblose Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 240° (korr.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Gibt selbst mit äußerst verdünnten Lösungen von Nickelsalzen einen scharlachroten Niederschlag.

Oximido-kohlensäurediäthylester, $HO \cdot N : C : (OC_2H_5)_2$

Oximidokohlensäureester läßt sich nach Houben und E. Schmidt[1]) durch Einwirkung freien Hydroxylamins auf Chlorimidokohlensäureester erhalten.

[1]) Ber. 46 (1913) 2458.

Eine Lösung von 14 g wasserfreiem Kaliumcarbonat (1 Mol.) in 15 ccm Wasser und eine solche von 27,4 g Hydroxylaminchlorhydrat (4 Mol.) in wenig Wasser werden mit Eis-Kochsalz abgekühlt und in einer tubulierten Flasche (500 ccm) mit einer kalten Lösung von 10 g frisch bereitetem Chlorimidokohlensäureester (s. dort) in 50 ccm Äther und mit 50 g gemahlenem Eis geschüttelt, indem man die Flasche horizontal auf die Schüttelmaschine legt und den nach oben gekehrten Bodentubus mit einem Rückflußkühler versieht. Das Schütteln hat, um die Reaktion nicht zu stürmisch werden zu lassen, namentlich anfangs langsam zu geschehen. Nach ca. 15 Minuten tritt Erwärmung ein, die beim Arbeiten mit 50 g des Esters sogar recht erheblich ist und durch immer erneuten Zusatz von Eis herabgesetzt werden muß. Nach 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Die ätherische Schicht wird abgehoben und die wässerige 6—7mal mit Äther extrahiert. Die Ausbeute an ziemlich reinem rohen Oximidoester beträgt 7,1 g (80% der Theorie).

Zur Reinigung löst man den Ester in viel siedendem Petroläther und stellt die Lösung in Eis-Kochsalz. Dann scheidet er sich in farblosen Nädelchen aus, die im Eis-Kochsalz-Trichter abgesaugt werden müssen, da sonst infolge des anhaftenden Petroläthers die Kristalle beim Abfiltrieren schmelzen. Er wird mit in Eis-Kochsalz gekühltem Petroläther gewaschen, dann die Substanz im Schwefelsäure-Vakuumexsikkator, der mit Eis-Kochsalz gekühlt ist, von Petroläther befreit.

Eigenschaften: Farblose Nädelchen vom Schmp. 37°; unter 12 mm Druck siedet der Ester bei 105° fast unzersetzt. Er ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, schwer löslich in Petroläther. Aus der wässerigen Lösung wird er durch Chlorcalcium oder Kaliumcarbonat, nicht aber durch Natronlauge abgeschieden. Gegen Lackmus reagiert er neutral. Verdünnte Säuren spalten ihn schon in der Kälte in Diäthylcarbonat und Hydroxylamin. Er reduziert wässerige Silbernitratlösung.

Acethydroxamsäure,

$$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown NOH \end{matrix}$$

Acethydroxamsäure entsteht nach Miolati[1]) beim Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Hydroxylaminchlorhydrat. Nach einer von Rupe und Fiedler[2]) etwas modifizierten Arbeitsmethode Miolatis verfährt man folgendermaßen:

Fein gepulvertes und trockenes Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) wird mit reinem Essigsäureanhydrid (2 Mol.) am Rückflußkühler ge-

[1]) Ber. 25 (1892) 70.

[2]) J. pr. Chem. (2) 84 (1911) 816.

kocht, bis das Hydroxylaminsalz in Lösung gegangen ist. Dann wird das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Methylalkohol gelöst und aus dieser Lösung die Hydroxam säure durch Zusatz von Äther gefällt.

Eigenschaften: Kristallisiert aus wässeriger Flüssigkeit in spießigen Kristallen, die $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten. Im Vakuum über Schwefelsäure entweicht das Kristallwasser allmählich. Schmilzt wasserhaltig unscharf bei 58—59°, wasserfrei bei 87—88°. Sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol; unlöslich in Äther. Ferrichlorid erzeugt in der Lösung dunkelkirschrote Färbung.

Acethydroxamsäurechlorid,

$$H_3C \cdot C{<}^{Cl}_{NOH}$$

10 g Chlornitrosoäthan werden nach Piloty und Stock[1]) in Äther gelöst; die Lösung überläßt man bei mittlerer Temperatur sich selbst. Nach etwa 12 Stunden ist die anfangs tiefblaue Flüssigkeit farblos geworden, und die Umlagerung in das Hydroxamsäurechlorid hat sich dann quantitativ vollzogen. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, und nach dem Filtrieren im Vakuum zuerst bei niedriger, zum Schluß auf 35—40° gesteigerter Bad-Temperatur bis zur völligen Vertreibung des Äthers eingedampft. In eine gut wirkende Kältemischung gebracht, erstarrt die dickflüssige, sirupöse Masse nach einiger Zeit zu einem festen, rein weißen Kristallkuchen.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur bald unter erheblicher Erwärmung sich zersetzen, wobei massenhaft Chlorwasserstoff entweicht. Hauptbestandteil der Zersetzungsprodukte ist salzsaures Acetoxim.

Aminoacethydroxamsäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(:NOH)$

Die Darstellung von Aminoacethydroxamsäure gestaltet sich nach Ley und Männchen[2]) folgendermaßen:

1 Mol.-Gew. trockenes salzsaures Hydroxylamin wird in absolutem Alkohol gelöst und mit der äquivalenten Menge Natriumäthylatlösung versetzt. In der gleichen Weise wird ein Mol.-Gew. Glykokollesterchlorhydrat in absolut alkoholischer Lösung in den freien Ester umgewandelt. Beide Lösungen werden vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, unter Kühlung vermischt und mit einem dritten Molekül Natriumalkoholat versetzt. Da das Natriumsalz nicht ausfällt, wird die Lösung im Vakuum stark eingeengt und das Salz mit wasserfreiem Äther ge-

[1]) Ber. 35 (1902) 3114.
[2]) Ber. 46 (1913) 754.

fällt. Ans der wässerigen Lösung dieses Salzes erhält man beim Versetzen mit Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz, nachdem sich zuerst die Lösung tief violett gefärbt hat. Das Kupfersalz wird durch Dekantieren mit Wasser gut ausgewaschen. Zur Gewinnung der Säure wird das Salz in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Die konz. wässerige Lösung der Säure wird mit Alkohol bis zur Trübung versetzt; nach einiger Zeit hat sich dann ein Teil der Säure in wasserklaren Kristallen abgesetzt.

Eigenschaften: Farblose, klare Blättchen, die äußerst leicht löslich sind in Wasser, unlöslich oder schwer löslich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol, Essigester und Chloroform. Die Säure schmilzt unscharf bei etwa 107°; Eisenchloridlösung gibt Kirschrotfärbung.

Nitromethan, $CH_3 \cdot NO_2$

H. Erdmann[1]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von Preibisch[2]) stammenden Methode:

In einem Kolben von ca. 2 Liter Inhalt wird eine Lösung von 100 g Monochloressigsäure in 200 ccm kaltem Wasser mit 106 g gepulvertem Kaliumdicarbonat neutralisiert. Zu dem so erhaltenen monochloressigsauren Kalium gibt man 600 ccm einer konz. Natriumnitritlösung, welche 500 g festes Nitrit im Liter enthält, versieht den Kolben mit einem absteigenden Kühler und erhitzt ihn vorsichtig auf einem Gasofen. Die Masse bräunt sich bald stark unter lebhafter Kohlensäureentwicklung. Hierbei steigt die Temperatur schnell auf 105° und es destilliert bei dieser Temperatur das Nitromethan mit Wasser über. Wenn kein Öl mehr übergeht, wird der Kolben entleert und neu beschickt. Das überdestillierte Öl trennt man mit Hilfe eines Scheidetrichters vom Wasser und trocknet es über Chlorcalcium. Durch fraktionierte Destillation erhält man das Nitromethan als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 101—102°.

Das Wasser, welches mit überdestilliert, sammelt man von verschiedenen Operationen und unterwirft es nochmals der Destillation; hiebei geht das gelöste Nitromethan mit den ersten Anteilen über und kann so vom Wasser getrennt werden.

Ausbeute 30—35 g Nitromethan aus je 100 g Monochloressigsäure.

Eigenschaften: Öl, welches im Wasser untersinkt und bei 101° siedet. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° entsteht Hydroxylamin und Ameisensäure. Mit alkoholischer Natronlauge entsteht ein Natriumsalz des Nitromethans.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 8 (1874) 316.

Nitroäthylen, $H_2C:CH\cdot NO_2$

Nach Wieland und Sakellarios[1]) entsteht Nitroäthylen unter der Wirkung der meisten wasserabspaltenden Mittel aus Nitroäthylalkohol. Dieser muß ganz rein, insbesondere frei von mitgeführten organischen Nitriten sein und darf aus angesäuerter Jodkaliumlösung kein Jod frei machen.

Zur Darstellung werden 4,3 g (= 3,5 ccm) Nitroäthylalkohol (s. unten) mit 15 g wasserfreiem Natriumbisulfat in einem 150 ccm-Fraktionierkolben durch Umschütteln gemischt und dann mit freier Flamme vorsichtig destilliert. Wenn die ziemlich heftige Reaktion eintritt, ist die Wärmezufuhr zu unterbrechen. Die Temperatur am inneren Thermometer steigt bis 135°. Das gleichzeitig mit Wasser übergehende Nitroäthylen wird in einem kurzen Kühler kondensiert und in gut gekühlter Vorlage aufgefangen. Mehrere Portionen des Rohproduktes werden dann, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt, aus einem Fraktionierkolben bei 40 mm Druck destilliert; die Temperatur des Wasserbades darf bis 45° steigen. Die Vorlage muß durch Kältemischung gut gekühlt werden. Um die sonst momentan erfolgende Polymerisation hintanzuhalten, werden Kühlrohr und Vorlage zuvor mit 2 n-Schwefelsäure ausgespült. Nachdem etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes abdestilliert ist, nimmt man die Vorlage ab, äthert rasch mit wenig Äther dreimal aus und trocknet die Ätherlösung mit wasserfreiem Kupfervitriol. In Äther ist die Substanz haltbar; man läßt die Lösung unter häufigem Schütteln 3 Stunden über dem Trockenmittel stehen und destilliert dann den Äther aus der abgegossenen Lösung vorsichtig ab. Hierauf erfolgt die Destillation des Nitroäthylens in einem höher erhitzten Heizbade. Die Verbindung geht bei 98—99° als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über. Die Ausbeute aus 3 Portionen (13 g Nitroalkohol) beträgt 4—5 g = 40—50% der Theorie. Die erneute Destillation liefert ein scharf bei 98,5° siedendes Präparat.

Eigenschaften: Kaum gelblich gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit, die auf die Schleimhäute der Augen und die Atmungsorgane eine unerträgliche Reizwirkung ausübt. Spez. Gew. 1,073. Durch Wasser wird die Verbindung rasch polymerisiert.

β-Nitroäthylalkohol, $(O_2N)CH_2\cdot CH_2OH$

Zur Darstellung von Nitroäthylalkohol werden nach H. Wieland und E. Sakellarios[2]) 171 g Jodhydrin (= 80 ccm) in einem mit gut wirkendem Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 240 ccm absolu-

[1]) Ber. 52 (1919) 898.
[2]) Ber. 53 (1920) 208.

ten Äthers vermischt. Hierzu fügt man in Mengen von je 10 g langsam 200 g Silbernitrit, das nach der Darstellung mit Alkohol und Äther gewaschen und dann im Vakuum über festem Ätzkali und konz. Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet ist. Nach jedesmaligem Eintragen findet kräftige Einwirkung statt, die stets vom Auftreten nitroser Gase begleitet ist; zeitweise muß mit Eis gekühlt werden. Wenn alles Silbernitrit eingetragen ist, läßt man ohne Kühlung unter öfterem Umschütteln noch 3—4 Stunden stehen und erwärmt schließlich noch eine Stunde auf dem Wasserbad. Hierauf wird abfiltriert, mit Äther gut gewaschen und dann eine Probe des Filtrats auf organisch gebundenes Jod geprüft. Da Nitroäthylalkohol etwas Jodsilber löst, kocht man zuerst den Äther mit einigen Kubikzentimetern Wasser weg, filtriert von dem nun abgeschiedenen Jodsilber ab und kocht das Filtrat mit wenig Silbernitrat. Wird dabei noch Jod festgestellt, so muß die durch Abdestillieren von Äther konz. Ätherlösung mit 10—15 g Silbernitrit einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt werden. Schließlich wird der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Nach einem unbedeutenden Vorlauf geht die Hauptmenge (62—66 g) unter 19 mm Druck bei 109—113° über.

Das so erhaltene Produkt ist noch nicht rein, sondern enthält, da es aus angesäuerter Jodkaliumlösung stark Jod ausscheidet, wohl das mit Nitroäthylalkohol isomere Glykol-mononitrit. Die Reindarstellung gelingt dadurch, daß man die Substanz mit dem gleichen Volumen Wasser mischt, das Gemisch zweimal mit Äther ausschüttelt, den Äther mit Natriumsulfat trocknet. Durch Vakuumdestillation erhält man dann in guter Ausbeute den reinen Nitroalkohol als eine einheitlich bei 103° unter 11,5 mm Druck siedende Substanz.

Das für dieses Darstellungsverfahren notwendige Äthylenjodhydrin gewinnt man auf folgende Weise: In 250 g ganz trockenes Aceton trägt man 180 g gut getrocknetes Natriumjodid ein, erhitzt am Rückflußkühler zum Sieden und läßt dann innerhalb einer Stunde 100 g Äthylenchlorhydrin einfließen. Es wird 12 Stunden weiter gekocht, nach dem Erkalten von Kochsalz abgesaugt, dieses mit Aceton nachgewaschen und die Flüssigkeit nun nach Zugabe von 10 g Natriumjodid abermals 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Wenn nötig wird nochmals filtriert, hierauf das Aceton abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp. 85—88° bei 25 mm. Ausbeute 204 g eines durch Jod braun gefärbten Produktes, das durch Schütteln mit Quecksilber oder molekularem Silber leicht entfärbt wird.

Eigenschaften: Reiner Nitro-äthylalkohol ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit, die sich in jedem Mengenverhältnis mit Wasser, Alkohol und Äther mischt. $D_{15,5} = 1,309$. Die wässerige Lösung

gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, und auch beim vorsichtigen Ansäuern des Natriumsalzes macht sich die aci-Form in Gegenwart des Eisensalzes nur wenige Augenblicke bemerkbar. Das Gleichgewicht liegt also so gut wie vollständig auf seiten der echten Nitroform.

Chlorpikrin,

$$\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} \!\!>\!\! C{-}NO_2$$

Trichlornitromethan

Chlorpikrin läßt sich nach A. W. Hofmann[1]) mit guter Ausbeute durch Einwirkung von Chlorkalk auf Pikrinsäure erhalten.

2200 g Chlorkalk werden in einem 12—15 Liter fassenden Porzellantopf mit 4 Liter Wasser sorgfältig zum gleichförmigen Brei angerührt; dann gibt man unter kräftigem Umrühren eine Paste von pikrinsaurem Natrium zu, hergestellt aus 200 g Pikrinsäure, 40 g Ätznatron und 1 Liter Wasser. Der Porzellantopf wird sofort verschlossen und mit einem langen Kühler verbunden. Nun wird Wasserdampf eingeleitet, solange ein Öl übergeht. Die Reaktion verläuft sehr rasch; in einer halben Stunde ist alles Chlorpikrin übergetrieben, und man kann den Porzellantopf mit neuen Mengen der Ausgangsmaterialien beschicken. Das schwere Öl wird vom Wasser abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert.

Die Ausbeute beträgt 250 g aus 200 g Pikrinsäure.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche unter 743 mm Druck bei 112,8° siedet und bei 0° das spez. Gew. 1,692 besitzt. Die Dämpfe der Verbindung riechen heftig und greifen die Augen an. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

α-Nitropropionsäure, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot COOH$

Die Verseifung des Nitropropionsäureesters läßt sich nach Steinkopf und Supan[2]) in folgender Weise ausführen:

5 g Ammoniumacinitropropionsäureester (s. unten) werden mit 40 ccm etwa 8 proz. alkoholischer Natronlauge 20—25 Minuten am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Der Rückstand besteht aus fast reinem Natriumsalz, $CH_3 \cdot C:(NO_2Na) \cdot COONa$. Er wird zur Reinigung in sehr wenig Wasser gelöst und mit der 25—30fachen Menge Alkohol gefällt. Zuerst scheidet sich Natriumcarbonat aus, das sich an den Wänden des Gefäßes festsetzt. Erst nach einiger Zeit kristallisiert

[1]) Ann. 139 (1866) 111.

[2]) Ber. 43 (1910) 3248.

das Natriumsalz der Nitropropionsäure in langen Nadeln aus. Es ist in Wasser löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

3 g dieses Natriumsalzes werden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird mit viel Äther überschichtet und das Ganze in eine Kältemischung gestellt. Unter gutem Umschütteln wird dann die genau berechnete Menge n-Salpetersäure zugegeben. Die ätherische Schicht wird nun abgehoben, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und der Äther im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand ist rein weiß und kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff wird die Säure kristallisiert erhalten.

Eigenschaften: Lange, weiße Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff), die bei 61—61,5° unter Gasentwicklung schmelzen. In Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist die Säure schon in der Kälte leicht löslich; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst sie sich in der Kälte wenig, in der Hitze leicht.

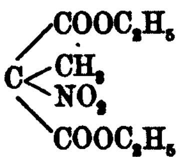
α-Nitropropionsäureäthylester, $CH_3 \cdot CH(NO_2) \cdot COOC_2H_5$

α-Nitropropionsäureester wird nach Steinkopf und Supan[1]) am einfachsten durch Verseifung von Nitroisobernsteinsäureester mittels Ammoniak erhalten. 10 g Nitroisobernsteinsäureester (s. dort) werden in 50 g konz. alkoholischen Ammoniak gelöst. Nach kurzem Stehen beginnt die Ausscheidung des Ammoniumsalzes der Aciform des Nitropropionsäureesters in Form eines voluminösen Niederschlages ($CH_3 \cdot C:(NO_2NH_4) \cdot COOC_2H_5$). Wenn nichts mehr ausfällt, wird filtriert, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Das reine Ammoniumsalz schmilzt bei 119° unter Zersetzung.

Der freie Ester wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure als schweres Öl in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum rektifiziert.

Eigenschaften: Schweres Öl, das unter 10,5 mm Druck bei 80,5° siedet.

Nitro-isobernsteinsäure-diäthylester,



Nitro-methylmalonsäure-diäthylester

Nach W. Steinkopf und A. Supan[2]) läßt man zu einer auf 40—50° erwärmten Mischung von 100 g rauchender Salpetersäure und

[1]) Ber. 43 (1910) 3246. — [2]) Ber. 43 (1910) 3245.

80 g Essigsäureanhydrid langsam 50 g reinen Isobernsteinsäureester zutropfen. Zu Beginn muß die Reaktion durch Erwärmen (nicht über 50°) unterstützt werden; bald aber entwickelt sich Wärme, und man hat dann durch Kühlung die Temperatur auf 40—50° zu halten, bis aller Isobernsteinsäureester zugeflossen ist. Man läßt hierauf so lange unter etwaiger Kühlung stehen, bis die Temperatur nicht mehr freiwillig über 50° steigt, gießt das Gemisch in 2 Liter kaltes Wasser, läßt zur Zersetzung noch vorhandenen Essigsäureanhydrides einige Zeit stehen und sammelt dann das am Boden befindliche grünliche Öl mit Äther. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit schwach ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl wird im luftverdünnten Raum in 2 Fraktionen zerlegt, siedend bis 110° (11 mm) und von 110—125° (11 mm). Letztere liefert bei nochmaligem Fraktionieren den reinen Ester vom Sdp. 121—122° (11 mm).

Ausbeute 27—30 g.

Durch nochmaliges Nitrieren der Vorläufe beider Vakuumdestillationen kann man die Ausbeute wesentlich steigern.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 121—122° (unter 11 mm Druck).

Nitroweinsäure,

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ C{<}^{H}_{ONO_2} \\ | \\ C{<}^{H}_{ONO_2} \\ | \\ COOH \end{array}$$

Weinsäure-disalpetersäureester

Nach Kekulé[1]) wird gepulverte Weinsäure in $4^1/_2$ Teile rauchender Salpetersäure eingetragen und der Lösung das gleiche Volumen konz. Schwefelsäure zugefügt. Der enstandene Kristallbrei wird auf einen mit Platinkonus und etwas Glaswolle beschickten Trichter gebracht und mittels der Pumpe möglichst von den anhaftenden Säuren befreit. Die nahezu trockene, aber immer noch stark rauchende Substanz wird dann in kleinen Portionen in einen Scheidetrichter eingetragen, welcher Äther und Stücke von Eis enthält. Nach wiederholtem Umschütteln wird das gebildete Wasser abgelassen und immer abwechselnd neues Eis und neue Nitroweinsäure eingetragen. Schließlich wird die

[1]) Ann. 221 (1883) 245.

Ätherlösung wiederholt durch Schütteln mit Eiswasser gewaschen, von der wässerigen Schicht getrennt und filtriert. Man verdunstet dann den Äther bei gewöhnlicher Temperatur mittels der Pumpe und bringt den Rückstand im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene.

Ausbeute etwa 120% der angewendeten Weinsäure.

Eigenschaften: Seidenartige, sehr unbeständige Kristalle. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon einige Grade oberhalb 0° unter Entwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure. Die Lösung in Alkohol ist beständiger.

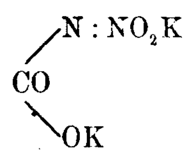
Dimethylnitramin,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > N \cdot NO_2$$

Nach Bamberger und Kirpal[1]) werden 10 g sorgsam getrocknetes Dimethylaminnitrat bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln der Einwirkung von 20 g Essigsäureanhydrid überlassen. Das Salz geht allmählich unter Entwicklung geringer Mengen Stickoxyd in Lösung. Nach der dazu erforderlichen Zeit wird die Flüssigkeit unter Kühlung mit etwas weniger als der notwendigen Menge Natronlauge und zuletzt mit Soda neutralisiert. Nach kurzem Stehen entzieht man der Lösung das Dimethylnitramin durch oft wiederholtes Ausäthern. Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels in prächtig weißen, zentimeterlangen, glänzenden Nadeln, welche in einer öligen (wohl größtenteils aus Nitrosodimethylamin bestehenden) Mutterlauge eingebettet sind. Sie werden auf Ton getrocknet und zweimal aus Äther umkristallisiert.

Eigenschaften: Weiße Nadeln vom Schmp. 57°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol.

Nitrocarbaminsaures Kalium,



Man löst nach J. Thiele und Lachmann[2]) 25 g Nitrourethanammonium (s. unten) in 100 ccm Wasser und kühlt auf 0° ab. Dann gießt man 750 ccm einer auf 0° gekühlten methylalkoholischen Kalilauge (250 g KOH in 1 Liter Flüssigkeit) unter gutem Umrühren hinzu.

[1]) Ber. 28 (1895) 537.

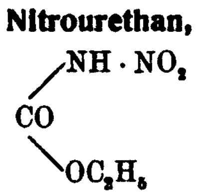
[2]) Ann. 288 (1895) 295.

Die Temperatur steigt dabei auf 7°. Das Gemisch wird in Eis (nicht Kältemischung) gestellt und ruhig sich selbst überlassen. Nach und nach füllt sich die Flüssigkeit mit schönen, weißen Nadeln; zeigt sich infolge einer lokalen Erwärmung eine irgendwie lebhafte Gasentwicklung, so rührt man das Gemisch gut durch. Nach etwa einer Stunde wird rasch abgesaugt, gut mit Alkohol gewaschen und sofort im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute 20—25 g (theoretisch 32 g).

Eigenschaften: Weißes, lockeres Pulver, das in Berührung mit Wasser unter Entwicklung von Stickoxydul und Kohlensäure sofort aufbraust. Die Substanz zersetzt sich auch beim Liegen an feuchter Luft, ist aber im Exsikkator beliebig lang haltbar.

Nitrourethan,



Zur Darstellung von Nitrourethan verfährt man nach J. Thiele und Lachmann[1]) folgendermaßen:

Man bewegt 500 ccm gekühlte, konzentrierte, reine[2]) Schwefelsäure mit einem Wittschen Zentrifugalrührer[3]) und trägt 100 g gepulvertes Urethan ein. Nachdem sich alles gelöst hat und die Temperatur unter 0° gesunken ist, läßt man 110 g Äthylnitrat in einer Portion zufließen. Die Kühlung muß so reguliert werden, daß die Temperatur innerhalb 10 Minuten unter — 5° fällt und während der ganzen Operation darunter erhalten wird; je tiefer die Temperatur gehalten wird, desto besser ist die Ausbeute. 45 Minuten nach Eintragen des Äthylnitrats gießt man die Säure unter gutem Umrühren auf $1^1/_2$—2 kg Eis und schüttelt viermal mit je $^1/_2$ Liter Äther aus. Die getrocknete ätherische Lösung wird auf 3—4 Liter verdünnt; darauf wird durch Einleiten eines trockenen Ammoniakstromes das Nitrourethan als Ammoniumsalz gefällt, dieses abgesaugt und auf Ton an der Luft getrocknet.

Ausbeute 90—100 g. Die ätherische Mutterlauge enthält noch 10—15 g Urethan; ein weiteres Quantum läßt sich der sauren wässerigen Lösung durch anhaltendes Ausäthern entziehen.

---

[1]) Ann. 288 (1895) 287.

[2]) Spuren salpetriger Säure drücken die Ausbeute stark herab.

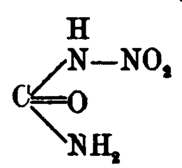
[3]) Ber. 26 (1893) 1696. Zur Gewinnung der angegebenen Ausbeute ist die Anwendung dieses Rührers erforderlich.

Um aus dem Ammoniumsalz das freie Nitrourethan zu erhalten, übergießt man es am besten direkt im Scheidetrichter mit etwas Wasser und einem geringen Überschuß verdünnter Schwefelsäure und äthert einige Male aus. Die Ätherlösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und auf dem Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu einem festen Kuchen von Nitrourethan. Um die Substanz in einer viel schöneren Form zu erhalten, löst man sie in wenig Äther und gießt die Lösung in einem dünnen Strahl unter gutem Umrühren in 300—400 ccm Ligroin. Sofort scheidet sich der größte Teil des Nitrourethans in glänzenden Blättern aus. Man wäscht mit Ligroin und trocknet an der Luft. Die Mutterlauge engt man stark ein und gewinnt so den Rest.

Nitrourethankalium, $C_3H_5O_4N_2K$, stellt man dar durch Auflösen des Ammoniumsalzes in kochendem wasserfreien Methylalkohol und Versetzen mit der berechneten Menge von methylalkoholischem Kali. Beim Erkalten kristallisiert das Kaliumsalz in kleinen, weißen Prismen aus. Es wird mit Methylalkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften: Glänzende, farblose Blätter (aus Ligroin) oder große Tafeln (aus Äther) vom Schmp. 64°. Bei 140° tritt Zersetzung ein. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Äther und Alkohol; sehr schwer löslich in Ligroin. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Von überschüssigem Alkali wird die Verbindung fast augenblicklich unter Bildung von Stickoxydul zerstört.

Nitroharnstoff,

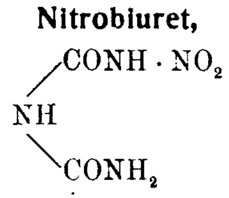


Man trägt nach J. Thiele und Lachmann[1]) unter Umrühren im Laufe von $1^1/_2$ Stunden 200 g Harnstoffnitrat bei einer unterhalb 0° liegenden Temperatur in 700 ccm stark abgekühlte, reine Schwefelsäure, läßt dann $^1/_2$ Stunde bei 2—3° stehen, gießt auf Eis und kristallisiert das Produkt vorsichtig um, indem man es wiederholt mit 1 Liter Wasser von 55° auszieht.

Eigenschaften: Weißes Kristallpulver, das unter Zersetzung schmilzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther, unlöslich in Chloroform. Nitroharnstoff ist (als Aciverbindung) eine starke Säure.

[1]) Ann. 288 (1895) 281; Ber. 27 (1894) 1520.

Nitrobiuret,



Die Darstellung von Nitrobiuret erfolgt nach J. Thiele und Uhlfelder[1]) in folgender Weise:

100 g Biuret werden allmählich unter guter Eiskühlung und beständigem Rühren mit der Turbine in ein Gemisch von 66 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 250 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Geschieht dies nicht zu schnell, so löst sich die Substanz unter sehr ruhiger, kaum merkbarer Reaktion auf. Nachdem die ganze Menge in dem Säuregemisch gelöst ist, was ungefähr 2 Stunden in Anspruch nimmt, wird auf Eis gegossen. Das fein kristallinisch ausfallende Nitrobiuret wird mit Wasser und Alkohol gewaschen. Aus der Mutterlauge können mit Merkurinitrat noch wechselnde Mengen als Quecksilbersalz gefällt werden.

Zur Reinigung wird das Nitrobiuret entweder in kalten, verdünnten Alkalien gelöst und durch Säure wieder gefällt, oder vorsichtig aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Eigenschaften: Weißes, kristallinisches Pulver, welches bei 165° unter Zersetzung schmilzt. In Wasser und Alkohol in der Kälte mit stark saurer Reaktion sehr schwer löslich, in warmem Wasser oder Alkohol leichter löslich. Gegen Alkalien ist die Verbindung in der Kälte beständig; beim Erwärmen entwickelt sich Stickoxydul. Zersetzt sich auch mit kochendem Wasser vollkommen.

Nitroguanidin,

$$C\begin{cases} NH-NO_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases}$$

Man verfährt nach J. Thiele[2]) folgendermaßen:

In ein Porzellankasserol von 1 Liter Inhalt bringt man 500 ccm konzentrierteste Schwefelsäure und trägt in diese 300 g Guanidinschmelze (s. unter Guanidinrhodanid) rasch ein. Das Rhodanid geht unter sehr starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung in Lösung. Da die entweichenden Gase sehr belästi n und alle Gegen-

[1]) Ann. 303 (1898) 95.

[2]) Ann. 270 (1892) 15.

stände, mit welchen sie in Berührung kommen, intensiv röten, zündet man sie am besten an. Zu der etwas abgekühlten Lösung, auf welcher Tropfen von geschmolzenem Schwefel schwimmen, setzt man 250 ccm rauchende Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und läßt das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, vollständig auf Zimmertemperatur abkühlen.

In die erhaltene sirupöse Lösung gießt man rasch unter Umrühren 200 ccm rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,5), wobei abermals starke Temperaturerhöhung auftritt. Sobald sich Gasbläschen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, wird das Gemisch in 4 Liter kaltes Wasser gegossen. Sofort scheidet sich massenhaft Nitroguanidin in asbestartigen Nädelchen ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die saure Mutterlauge enthält noch etwas Nitroguanidin, welches durch Neutralisieren mit Soda auszufällen ist; doch ist seine Menge zu unbedeutend, um die Gewinnung zu lohnen.

Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird der Nitrokörper leicht rein erhalten. Die Ausbeute an reinem Produkt entspricht 46—50% der Rohschmelze und ist auch bei Anwendung reinen Rhodanides nicht größer.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, welche bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Kalilauge.

Propyl-pseudonitrol,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > C < \begin{matrix} NO \\ NO_2 \end{matrix}$$

Man leitet nach Scholl[1]) Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Acetoximlösung — in anderen Lösungsmitteln gelingt die Reaktion nicht oder schlecht —, worauf nach etwa 20 Minuten aus der dunkelgrün gewordenen Flüssigkeit Gasblasen von Stickoxyd zu entweichen beginnen. Unterbricht man jetzt das Einleiten, so färbt sich die ätherische Lösung allmählich intensiv blau, und nach dem Waschen mit Natronlauge und Abdunsten des Äthers erhält man fast ganz reine Kristalle des Pseudonitrols.

Mit etwas besserer Ansbeute erhält man die Verbindung bei Anwendung von flüssigem Stickstofftetroxyd. Man löst 1 Teil (4 Mol.) Acetoxim in 20 Teilen Äther und setzt etwas weniger als die berechnete Menge (0,94 Teile = 3 Mol.) Stickstofftetroxyd hinzu. Die Lösung bleibt unter Vermeidung von Temperaturerhöhung so lange stehen, bis sie eine tiefblaue Farbe angenommen hat und kein Gas mehr entwickelt.

[1]) Ber. 21 (1888) 508.

Hierauf wäscht man zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und verdunstet den Äther im Vakuum. Es hinterbleiben farblose Kristalle, die von geringen öligen Beimengungen durch Abpressen auf dem Tonteller befreit werden und dann reines Propylpseudonitrol darstellen.

Ausbeute 25% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 76°. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, spurenweise löslich in Äther; mit blauer Farbe löslich in Alkohol und Chloroform.

Äthylnitrit, $H_3C \cdot CH_2 \cdot ONO$

Salpetrigsäureäthylester

Für die Darstellung von Äthylnitrit geben Wallach und Otto[1]) folgende Vorschrift:

Man bringt in einen geräumigen Kolben eine Lösung von 250 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser und 100 g Alkohol. Der Kolben trägt außer einem Gasableitungsrohr, das zu einem sehr wirksamen, absteigenden Kühler führt (eisgekühlte Vorlage!), ein Flüssigkeitszufuhrrohr. Letzteres steht in Verbindung mit einem höher stehenden Gefäß, welches ein Gemisch von 200 g konz. Salzsäure, 1,5 Liter Wasser und 100 g Alkohol enthält. Läßt man nun in geeigneter Weise die verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahl zu dem Natriumnitrit hinzutreten, so entsteht Äthylnitrit, das gleichmäßig abdestilliert. Wenn die Operation gut geleitet wird, erhält man etwa eine dem angewendeten Alkohol gleiche Menge rohes Äthylnitrit. Durch Destillation kann die Substanz gereinigt werden.

Eigenschaften: Apfelartig riechende, bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser. Sdp. 16°. Zersetzt sich beim Stehen allmählich unter Entwicklung von Stickoxyd, wobei unter Umständen Explosion eintreten kann.

Amylnitrit, $C_5H_{11} \cdot ONO$

Salpetrigsäure-isoamylester

Nach Hilger[2]) leitet man in Amylalkohol, welcher auf 60 bis 70° erwärmt wird, „Salpetrigsäuregas" (aus Arsentrioxyd und Salpetersäure) ein. Das Destillat wird mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, entwässert und rektifiziert.

Eigenschaften: Blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 94—95° und vom spez. Gew. 0,902. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 250° tritt Verpuffung ein. Zersetzt sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch.

---

[1]) Ann. **253** (1889) 251.

[2]) Arch. Pharm. (3) **4** (1874) 485; J.-B. 1874, 352.

Methylnitrat, $CH_3 \cdot O \cdot NO_2$

Salpetersäuremethylester

Nach C. Lea[1]) verfährt man folgendermaßen:

Man bereitet sich zunächst eine von Oxyden des Stickstoffs ganz freie Salpetersäure, indem man 1 Liter möglichst farblose käufliche konz. Säure (spez. Gew. 1,35) unter Zusatz von 20 g Harnstoffnitrat gerade bis zum Sieden erhitzt und dann erkalten läßt.

300 ccm dieser gereinigten Salpetersäure gießt man unter Umschütteln auf ein in einer Retorte mit Tubus befindliches Gemisch von 400 ccm Methylalkohol und 80 g Harnstoffnitrat und destilliert bei vorgelegtem Kühler $^2/_3$ des Retorteninhaltes ab. Dann setzt man wieder 340 ccm Methylalkohol und 260 ccm gereinigte Salpetersäure zu und destilliert wieder ab. Mit der dritten Destillation, zu der man 300 ccm Methylalkohol und 220 ccm gereinigte Salpetersäure unter nochmaligem Zusatz von 20 g Harnstoffnitrat verwendet, schließt man zweckmäßig die Operation ab. Das Gesamtdestillat wird mit Kochsalzlösung, dann bis zur neutralen Reaktion vorsichtig mit wenig Sodalösung gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und aus dem Wasserbade destilliert.

Wegen der explosiven Eigenschaften des Methylnitrates ist während der Operation Vorsicht geboten! Sobald sich aus der Salpetersäure einmal niedere Oxyde des Stickstoffs bilden, tritt eine heftige, explosionsartige Oxydation des Alkohols ein. Dies zu verhüten dient der Harnstoff, der jede Spur von salpetriger Säure sofort zerstört.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwach ätherartigem Geruch, die bei 65° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,217 besitzt. Der Ester brennt lebhaft mit gelber Flamme.

Äthylnitrat, $H_3C \cdot CH_2 \cdot ONO_2$

Salpetersäureäthylester

Für die Darstellung von Äthylnitrat gibt Henle[2]) folgende auf eine Methode von Lossen[3]) gegründete Vorschrift:

Man erhitzt reine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4, die mit $^1/_{100}$ ihres Gewichts an salpetersaurem Harnstoff versetzt ist, bis zum lebhaften Kochen und kühlt ab. 200 g so gereinigter Säure werden mit 200 ccm käuflichem absolutem Alkohol und 50 g salpetersaurem Harn-

[1]) J.-B. 1882, 387.

[2]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Verlag der Akadem. Verlagsgesellschaft.

[3]) Ann. Suppl. 6, 220.

stoff[1]) aus einer tubulierten Retorte mit Wasserkühler auf dem Sandbade zur Hälfte abdestilliert. Dann läßt man aus einem Tropftrichter ein frisch bereitetes Gemisch von 200 g stickoxydfreier Salpetersäure und 100 ccm absolutem Alkohol in dem Maße zufließen, als der Retorteninhalt abdestilliert. (Nicht zur Trockene dampfen und nicht unterbrechen!) Man wäscht das Destillat mehrmals mit Wasser und trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium. Zur weiteren Reinigung destilliert man aus einem Kochsalzbad (Sdp. 106°) ab. Bei Überhitzung tritt explosionsartige Zersetzung ein.

Ausbeute annähernd gleich dem Gewicht des verarbeiteten Alkohols.

Eigenschaften: Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 86°. Fast unlöslich in Wasser. Brennt mit weißer Flamme. Explodiert bei plötzlichem starkem Erhitzen.

n-Propylnitrat, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot ONO_2$

Salpetersäurepropylester

Man erhitzt nach Wallach und Schulze[2]) in einem Kolben 1 Liter farblose Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 mit 12 g Harnstoff bis zum Aufkochen und bläst durch die siedende Flüssigkeit einige Sekunden lang einen starken Luftstrom. Von dieser Salpetersäure mischt man 15 ccm mit 15 ccm Normalpropylalkohol, gießt die Mischung in einen Fraktionierkolben von etwa 200 ccm Inhalt, der mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden ist, fügt 2,5—3 g Harnstoff und etwas Talk hinzu und erhitzt mit freier Flamme. Der Hals des Kolbens ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen; die eine Bohrung enthält ein Thermometer, die andere ein Glasrohr, welches ebenso wie das Thermometer in die Flüssigkeit taucht. Das Glasrohr dient zum Einblasen von Luft, und, wenn man einen kleinen Trichter aufgesetzt hat, auch zum Einfüllen des Reaktionsgemisches. Sobald das Thermometer 95° zeigt, entfernt man die Flamme und gibt sofort, ohne die Mischung erkalten zu lassen, ein frisch bereitetes Gemenge von 15 ccm obiger Salpetersäure und 15 ccm Propylalkohol zu. Sollten sich hierbei rote Dämpfe zeigen, so sind dieselben durch kurzes Einblasen von Luft zu entfernen. Man erhitzt nun wieder mit freier Flamme schnell zum Sieden, bis das Thermometer 105° zeigt, und gießt dann, wieder ohne erkalten zu lassen, wie oben das Gemisch von Säure und Alkohol zu. Diese Operation kann man 6—12mal wiederholen.

[1]) Heiße konzentrierte wässerige Harnstofflösung wird mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure gefällt. Man kühlt, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet auf dem Wasserbade.

[2]) Ber. 14 (1881) 421.

Die beim Erhitzen übergegangenen Destillate werden vereinigt und mit Wasser gewaschen. Es scheidet sich dabei das Propylnitrat als dünnflüssiges Öl unter dem Wasser ab; man trennt es vom Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche vollkommen unzersetzt bei 110,5° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,0631 besitzt.

Diazomethan, $H_2C : N : N$

I. Darstellung nach Pechmann[1])

In einem mit absteigendem Kühler verbundenen Kölbchen wird ein Gemisch von 1 Vol. Nitrosomethylurethan — mehr als 1—5 ccm werden zweckmäßig nicht in einer Portion verarbeitet — mit einer beliebigen, ca. 30—50 ccm betragenden Menge reinen Äthers und 1,2 Vol. 25proz. methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Alsbald färbt sich die Flüssigkeit gelb, und Kölbchen und Kühler füllen sich mit gelben Dämpfen, wie auch der bald darauf übergehende Äther gelb gefärbt ist. Man unterbricht die Operation, wenn Destillationsrückstand und abtropfender Äther farblos sind. Das Destillat enthält in der Regel ca. 50% von der theoretisch möglichen Menge Diazomethan, in seltenen Fällen auch mehr. 1 ccm Nitrosomethylurethan liefert also 0,18—0,2 g Diazomethan.

II. Darstellung nach Staudinger und Kupfer[2])

a) Diazomethanlösungen

Man läßt in einen Bromierungskolben, der mit einem Kugelkühler verbunden ist, zu einer heißen Lösung von 50 g Ätzkali (4 Mol.) in 150 ccm absolutem Alkohol nach Zusatz von 10 g Hydrazin (1 Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol eine Lösung von 30 g Chloroform ($1^1/_4$ Mol.) in 50 ccm absolutem Alkohol durch einen Tropftrichter so langsam zulaufen, daß die stürmisch einsetzende Reaktion nicht zu heftig verläuft. Zweckmäßig läßt man das Ende des Tropftrichters unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchen, um ein Verdampfen des Chloroforms zu verhindern. Während des Versuches wird ein schwacher Stickstoffstrom durch den Apparat geleitet. Durch den Kühler werden die Alkoholdämpfe zurückgehalten, während das Diazomethangas mit dem Stickstoff weitergeführt und in gut gekühlten Vorlagen, die mit Äther beschickt sind, aufgefangen wird. Die Ausbeute an Diazomethan beträgt ca. 25% der theoretisch möglichen. Die so erhaltenen ätherischen Lösungen können direkt zur Methylierung Verwendung finden.

[1]) Ber. 28 (1895) 856.

[2]) Ber. 45 (1912) 505.

Bei Darstellung größerer Mengen ist es zweckmäßig, die Lösung von Alkalihydroxyd nicht auf einmal in den Reaktionskolben zu geben, sondern langsam zufließen zu lassen, und zwar nach Maßgabe des Chloroform- und Hydrazinzusatzes.

b) Reines Diazomethan

Um das Diazomethan in reinem Zustand zu erhalten, führt man den Versuch aus wie beschrieben, nur leitet man die mit Stickstoff verdünnten Diazomethandämpfe nach Passieren des Kugelkühlers durch eine größere, auf —20° gekühlte Spiralvorlage und kondensiert so die letzten Reste von Alkoholdämpfen; dann wird das Gas in einer auf —80° gekühlten Vorlage kondensiert. Bei den gefährlichen Eigenschaften des Stoffes empfiehlt es sich, nie mehr als 1—1,5 g auf einmal zu verdichten. Zur endgültigen Reinigung wird das Diazomethan noch 1—2mal fraktioniert[1]).

Eigenschaften: Diazomethan bildet ein gelbes Gas, das sich durch starke Abkühlung zu einer zwischen —23° und —24° siedenden Flüssigkeit kondensieren läßt. Es ist außerordentlich giftig; deshalb darf mit ihm nur unter einem gut funktionierenden Abzug und mit großer Achtsamkeit gearbeitet werden. Besondere Vorsicht erfordert der Körper auch wegen seiner Explosivität. Da reines flüssiges Diazomethan auch ohne sichtliche Veranlassung schon mehrmals sehr gefährliche Explosionen herbeigeführt hat, so vermeide man seine Isolierung, wenn sie nicht im Gang einer Untersuchung notwendig ist. Auch das gasförmige Diazomethan ist sehr explosiv. Nähert man einem Reagenzglas, das mit Diazomethangas gefüllt ist, eine Flamme, so wird es unter scharfem Knall zertrümmert. In ätherischer Lösung ist das Diazomethan ganz ungefährlich; 1proz. Lösungen können angezündet werden, ohne daß Explosion eintritt. Nur beim Erhitzen einer Diazomethanlösung auf 200° beobachtete Pechmann eine heftige Explosion.

Die Ausbeutebestimmung des Diazomethans geschieht am besten nach Marshall und Acree[2]). Das aus 10 g Hydrazin entwickelte Diazomethan (s. oben) wird z. B. in 200 ccm Äther gelöst; hiervon werden 20 ccm unter Kühlung in einen Überschuß von einer $^1/_{10}$ n-Benzoesäurelösung eingetragen. Nach Beendigung der Umsetzung (Esterbildung) wird mit warmem Wasser verdünnt und der Überschuß an unverbrauchter Benzoesäure zurücktitriert ($^1/_{10}$ n-Barytwasser, Phenolphthalein).

---

[1]) Explosionen sind, trotz häufiger Darstellung des Präparates, bei den Versuchen von Staudinger und Kupfer nicht aufgetreten.

[2]) Ber. 43 (1910) 2324; vgl. Staudinger und Kupfer, Ber. 45 (1912) 505.

Diazoessigester,

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>CH \cdot CO_2C_2H_5 \quad \text{oder} \quad N:N:CH \cdot CO_2C_2H_5$$

Die Darstellnng von Diazoessigester geschieht nach Curtius[1]) in folgender Weise:

50 g von überschüssiger Salzsäure befreites Glykokollesterchlorhydrat werden in einem Scheidetrichter von 1 Liter Inhalt in möglichst wenig Wasser aufgelöst, wobei Abkühlung bis unter 0° eintritt; dazu wird eine konz. Lösung von 25 g Natriumnitrit gegeben. Man versetzt dann tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure, nimmt die milchige Trübung von Diazoessigester mit wenig Äther auf und gießt die gelbe Ätherlösung ab. Diese Operation wird 10—20mal wiederholt, bis keine Trübung mehr auftritt und der ätherische Auszug durch Aufnahme der unverbrauchten salpetrigen Säure grünliche Farbe annimmt. Ein weiterer Zusatz von 15 g Nitrit und etwas Schwefelsäure erhöht die Ausbeute. Man schüttelt die vereinigten Ätherauszüge mit verdünnter Sodalösung, bis diese alkalisch bleibt (Rotfärbung), wäscht dreimal mit Wasser und trocknet durch kurzes Schütteln mit Chlorcalcium und eintägiges Stehenlassen über neuem Chlorcalcium. Dann destilliert man die Hauptmenge des Äthers bei höchstens 30—35° im Vakuum ab. Der Rückstand, der sich bei 65° stürmisch zersetzt, wird, mit einigen Gramm festem Bariumhydroxyd und etwas Wasser versetzt, einer Wasserdampfdestillation im Vakuum unterworfen. Unter 20—30 mm Druck geht das Ester-Wassergemisch bei 30—35° über. Die Destillation ist (nach etwa 45—60 Minuten) beendet, wenn im Destillationskölbchen die gelbe Farbe verschwunden ist. Der Rückstand ist schwach hellbraun.

Man äthert das Destillat dreimal aus, trocknet über Chlorcalcium und verdampft den Äther im Vakuum.

Ausbeute 70—80% der Theorie. Zur weiteren Reinigung destilliert man im Vakuum über reinem gebrannten Kalk. Sdp. 50° bei 15 bis 16 mm. Ausbeute von ganz reinem Diazoessigester 25 g (= 62% der Theorie). Über festem Bariumhydroxyd aufbewahrt ist er haltbar.

Eigenschaften: Gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 84° (bei 61 mm Druck) oder 57° (bei 13 mm). Wenig löslich mit Wasser, mischbar mit Alkohol und mit Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nahe seinem Siedepunkt (143°). Explodiert heftig bei Berührung mit konz. Schwefelsäure, nicht aber durch Stoß oder Schlag.

[1]) J. prakt. Chem (2) 38 (1888) 401; Fränkel, Z. physik. Ch. 60 (1907) 203; Henle, Anleit. f. d. org. Prakt., Akad. Verlagsanstalt. 2. Aufl. 135.

Bisdiazoessigsäure,

$$HO_2C \cdot CH\!<\!\begin{matrix}N=N\\N=N\end{matrix}\!>\!CH \cdot CO_2H$$

Die Darstellung von Bisdiazoessigsäure erfolgt nach Curtius und Lang[1]) am besten in folgender Weise:

80 g Ätznatron werden in einem Literkolben in 120 g Wasser aufgelöst; zu der auf dem Wasserbade erhitzten Lösung läßt man unter beständigem Schütteln 50 g Diazoessigester in kleinen Portionen zufließen. Der Diazoessigester wird anfangs nur sehr langsam angegriffen, dann erfolgt plötzlich eine stürmische Reaktion, nach deren Ablauf die Ausscheidung des gelbgefärbten Salzes beginnt. Die Reaktion läuft dann beim weiteren Zusatz von Diazoessigester auch ohne weitere Zufuhr von Wärme fort. Der Inhalt des Kolbens bildet schließlich eine gelbgefärbte, halbfeste Masse, die nach dem Erkalten nicht mehr den charakteristischen Geruch des Diazoessigesters besitzt. Bei dieser Reaktion findet nur außerordentlich geringe Stickstoffentwicklung statt; gegen ihr Ende kann etwas ammoniakalisch riechendes Gas nachgewiesen werden.

Nach dem Erkalten des Inhaltes füllt man den Kolben mit etwa 95proz. Alkohol und schüttelt gut durch, worauf die breiige Masse eine feinkörnige, kristallinische Struktur annimmt. Man läßt absitzen, gießt den Alkohol, in welchem das Salz vollkommen unlöslich ist, ab, und dekantiert noch 3—4mal mit je $^1/_2$ Liter frischem Alkohol, bevor man die Masse schließlich absaugt. Auf dem Filter wird das Salz noch 3mal mit absolutem Alkohol und endlich mehrmals mit Äther gewaschen. Dann trocknet man die Substanz auf Ton.

Ausbeute 55—60 g.

Zur Gewinnung der freien Säure übergießt man in einer Literflasche 100 g Natriumsalz mit einer Mischung von 450 g Wasser und 200 g konz. Schwefelsäure. Hierbei erfolgt sehr geringe Entwicklung von Kohlensäure. Man schüttelt gut durch, bis die Gasentwicklung beendet ist und läßt 12 Stunden stehen. Die abgeschiedene Säure wird dann abgesaugt, mit Eiswasser dreimal ausgewaschen und auf Tontellern an der Luft getrocknet.

Umkristallisieren läßt sich die Säure aus heißem Wasser oder Eisessig, jedoch nur unter großen Verlusten.

Eigenschaften: Kleine, tieforangegelbe Tafeln, die sich (bei schnellem Erhitzen) im Schmelzpunktröhrchen bei 149° zersetzen, bei 152° schmelzen und bei 155° unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in eine farblose Flüssigkeit übergehen. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser unter partieller Zersetzung reichlich löslich.

[1]) J. prakt. Chem. (2) 38 (1888) 532.

Azidoessigsäureäthylester, $N_3 \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$

Azidoessigsäureester läßt sich in kleinen Mengen nach der Methode seines Entdeckers Curtius durch Umsetzung von Silberazid mit Jodessigsäureester[1]) darstellen. Zweckmäßiger ist für die präparative Darstellung folgende Arbeitsmethode von Forster und Fierz[2]):

Man erhitzt am Rückflußkühler 200 g Chloressigsäureester in 100 g Alkohol 3 Stunden mit 120 g Natriumazid, wobei man genügend Wasser zusetzt, um das Salz in Lösung zu bringen. Dann schickt man einen Strom von Wasserdampf durch die Flüssigkeit, wodurch der Ester rasch übergetrieben wird. Nun wird das Destillat mit Wasser verdünnt, wobei man gleichzeitig eine beträchtliche Menge Natriumacetat hinzufügt. Das ausgeschiedene Öl sammelt sich am Boden und wird dann abgetrennt (Rohausbeute: 190 g). Man schüttelt es zweimal mit Wasser durch, trocknet es mit Calciumchlorid und destilliert es unter vermindertem Druck. Bei 2 mm geht es bis zu den letzten Tropfen konstant (44—46°) über.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die dem Chloroform ähnlicher riecht als dem Essigester. $Sdp._{21} = 75°$; $Sdp._{2} = 44—46°$.

Azidobernsteinsäurediäthylester,

$$\begin{array}{l} N_3 \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 \cdot CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Die Darstellung von Azidobernsteinsäureester geschieht nach Curtius und Hartmann[3]) folgendermaßen: Eine Lösung von 100 g Brombernsteinsäureester in 50 g Alkohol wird bei Gegenwart von 0,1 g Palladiummohr mit einer Lösung von 30 g Natriumazid in 50 ccm heißem Wasser versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Nach einer Stunde werden weitere 7 g Natriumazid, eine Stunde später nochmals 3 g zugegeben; dann wird die Lösung noch 5 Stunden im Sieden erhalten. Die erkaltete homogene dunkelrote Flüssigkeit wird mit dem halben Volumen Wasser versetzt, die oben schwimmende Schicht abgehoben und mehrmals mit Äther extrahiert. Die gesammelten Auszüge werden mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wird der Äther völlig abdestilliert.

Ausbeute bis zu 68 g Rohazidoester. Das Produkt wird durch Hochvakuumdestillation zweimal fraktioniert. Beim erstmaligen Destil-

[1]) Ber. 49 (1908) 352.
[2]) J. Chem. Soc. 93 (1908) 352.
[3]) Ber. 45 (1912) 1052.

lieren tritt deutlich etwas Gasentwicklung auf. Als Rückstand hinterbleibt ein dunkles dickes Öl.

Eigenschaften: Bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, welche beim Erhitzen auf dem Spatel lebhaft verbrennt. Sie kristallisiert beim Abkühlen in flüssiger Luft, schmilzt aber schon bei tiefer Temperatur wieder. Unter 0,01 mm Druck siedet der Ester bei 90—92°.

Methylamin, $H_3C \cdot NH_2$

I. Aus Acetamid

Gattermann[1]) gibt folgende, auf Arbeiten von A. W. Hofmann[2]) gegründete Vorschrift zur Umwandlung von Acetamid in Methylamin:

In einem Kolben von 1/2 Liter Inhalt versetzt man 25 g auf einem Tonteller gut abgepreßtes Acetamid mit 70 g (= 23 ccm) Brom und fügt hierzu unter guter Kühlung mit Wasser so lange von einer Lösung von 40 g Kaliumhydroxyd in 350 ccm Wasser, bis die anfangs braunrote Farbe in Hellgelb umgeschlagen ist, wozu der größte Teil der Kalilösung erforderlich ist. Diese Lösung läßt man dann im Laufe weniger Minuten aus einem Tropftrichter in ununterbrochenem Strahle in eine Lösung von 80 g Ätzkali in 150 ccm Wasser, die in einem Literkolben auf 70—75° erwärmt wird, fließen, wobei man, falls die Temperatur höher als 75° steigen sollte, durch kurzes Eintauchen in kaltes Wasser die Temperatur wieder etwas herabdrückt. Man erhält die Flüssigkeit auf dieser Temperatur, bis das Reaktionsgemisch farblos geworden ist, was 1/4—1/2 Stunde in Anspruch nimmt, und destilliert dann das Methylamin durch Einleiten von Wasserdampf über, wobei man die Vorlage mit einer Mischung von 60 g konz. Salzsäure und 40 g Wasser beschickt. Damit das Methylamin vollständig von der Säure absorbiert wird, verbindet man das Kühlrohr mit einem abwärts gebogenen Vorstoß, dessen Ende man 1 cm tief in die Flüssigkeit der Vorlage eintauchen läßt. Bei Anwendung eines aufrechten Schlangenkühlers läßt man das Ende des Schlangenrohres direkt in die Säure eintauchen. Sobald die im Kühler kondensierte Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert, hört man mit der Destillation auf. Das salzsaure Methylamin wird zunächst mit freier Flamme in einer Porzellanschale eingeengt, dann auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und schließlich kurze Zeit in einem Trockenschrank bei 100° bis zur Staubtrockene erhitzt. Um das Salz von beigemengtem Salmiak zu trennen, kristallisiert

[1]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig 1910. Verlag von Veit & Co.
[2]) Ber. 15 (1882) 762; 17 (1884) 1406 u. 1920; 18 (1886) 2737.

man die fein gepulverte Substanz aus absolutem Alkohol um und trocknet die abgeschiedenen Kristalle im Exsikkator.

Ausbeute wechselnd.

Die Isolierung der freien Base geschieht durch Auftropfen von konz. Kalilauge 1 : 1. Das entweichende Gas wird in einem mit gebranntem Marmor gefüllten Rohr entwässert und in einer guten Kältemischung aus Eis und Kochsalz kondensiert.

II. Aus Formaldehyd und Salmiak

Zur Gewinnung größerer Mengen von Methylamin kann folgendes Verfahren von A. Brochet und R. Cambier[1]) dienen: In einem mit Rückflußkühler und Thermometer versehenen Kolben werden 2 Vol. Formalin (40proz.) mit 1 Vol. Salmiak langsam auf 40° erhitzt. Nachdem eine lebhafte Reaktion in Gang gekommen ist, wird das Erhitzen zunächst eingestellt. Ist die Reaktion abgelaufen, so vertauscht man den Rückflußkühler mit einem absteigenden Kühler und dampft unter allmählicher Temperatursteigerung soweit ein, daß bereits in der Wärme eine Kristallabscheidung (Salmiak) beginnt. Ist dieser Konzentrationsgrad erreicht, so beendet man das Abdampfen und läßt die Flüssigkeit erkalten, worauf der vorhandene Salmiak fast vollständig auskristallisiert. Nach vorgenommener Filtration wird die Flüssigkeit ganz zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, bestehend aus Metylaminchlorhydrat, das noch mit ein wenig Salmiak und mit Di- und Trimethylaminchlorhydrat vermengt ist, wird durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol vom Salmiak befreit (Salmiak ist in Alkohol unlöslich). Um aus dem erhaltenen Kristallisat die vorhandenen Mengen Di- und Trimethylaminchlorhydrat zu beseitigen, kann man die Substanz noch mit Chloroform, einem Lösungsmittel für die letztgenannten Salze, extrahieren.

Die Isolierung des freien Methylamins aus seinem Chlorhydrat erfolgt wie bei Methode I.

Eigenschaften: Stark ammoniakalisch riechendes Gas, das mit gelber Flamme brennt und in Wasser sehr leicht löslich ist. Sdp. —5,5° bis —6°; spez. Gew. 0,699 (bei —10,8°).

Das Chlorhydrat des Methylamins bildet große, zerfließliche Blätter. Zur Prüfung des Salzes dient seine Löslichkeit in absolutem Alkohol (Unterschied vom Salmiak) und seine Unlöslichkeit in Chloroform (Unterschied vom Dimethyl- und Trimethylaminchlorhydrat). 1 g Chlorhydrat löst sich ohne Rückstand in 5 ccm absolutem Alkohol. 10 ccm Chloroform, mit 1 g Methylaminchlorhydrat zum Sieden erhitzt,

[1]) Bull. soc. chem. (3) 13 (1895) 533.

dürfen nach dem Abfiltrieren und Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Ammoniakhaltiges Methylamin kann nach Quantin[1]) dadurch frei von Ammoniak erhalten werden, daß man die wässerige Lösung mit frisch gefälltem und durch Dekantieren gereinigtem Magnesiumphosphat bei gelinder Wärme digeriert und dann das Methylamin von dem gebildeten Ammoniummagnesiumphosphat abdestilliert.

Zur Prüfung auf Gehalt an Di- und Trimethylamin schüttelt man nach Schmidt[2]) eine Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure mit einer wässerigen Jodjodkaliumlösung; es darf kein Niederschlag eines Perjodides entstehen.

Dimethylamin,

$$HN{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

I. Aus p-Nitrosodimethylanilin

Nach einer Methode von Baeyer und Caro[3]) erhält man reines Dimethylamin in folgender Weise aus Nitrosodimethylanilin:

150 g rohes salzsaures Nitrosodimethylanilin werden in einer kupfernen, mit 2 Tuben und Feuerungsmantel versehenen Flasche von 12 Liter Inhalt mit einer heißen Lösung von 200 g Ätznatron in 8 Liter Wasser übergossen und auf großer Flamme abdestilliert. Das Destillat geht durch eine kleine Kühlschlange (aus Metall) und wird dann in zwei durch ein weites, beiderseitig eintauchendes Verbindungsrohr zusammenhängenden, mit 125 ccm rauchender Salzsäure beschickten Wulffschen Flaschen aufgefangen. In 2—3 Stunden ist das Dimethylamin vollständig übergegangen, und man kann den Kessel entleeren und neu beschicken.

Die vereinigten Destillate werden zur Trockene gedampft, wobei salzsaures Dimethylamin, mit etwas salzsaurem Nitrosodimethylanilin verunreinigt, hinterbleibt. Zur völligen Reinigung wird das Salz nochmals mit Natronlauge destilliert und die freie Base in Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung kristallisiert das Dimethylaminchlorhydrat in blendend weißen, großen Blättern, die mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Aus der konz. Mutterlauge lassen sich durch Alkoholzusatz weitere Mengen des reinen Chlorhydrates abscheiden.

Die Isolierung der freien Base geschieht wie beim Methylamin.

---

[1]) Bull. soc. chim (3) 9 (1893) 64.

[2]) Ann. 267 (1892) 257.

[3]) Ber. 7 (1874) 964; 8 (1875) 616; Ann. 222 (1884) 119.

II. Aus Formaldehyd und Salmiak

Entsteht aus Formalin und Salmiak unter den im vorausgehenden Abschnitt angegebenen Arbeitsbedingungen vorwiegend Monomethylaminchlorhydrat, so läßt sich aus den gleichen Materialien bei Einhaltung der folgenden Vorschrift von E. A. Werner[1]) das Chlorhydrat von Dimethylamin gewinnen.

200 g Salmiak werden mit 400 g Formalin in einem Destillationskolben bei langsam steigender Temperatur erhitzt, bis ein in die Flüssigkeit tauchendes Thermometer 104° zeigt. Auf dieser Temperatur hält man das Reaktionsgemisch, bis keine Flüssigkeit mehr abdestilliert. Dies nimmt etwa 4½ Stunden in Anspruch. Sodann läßt man erkalten und filtriert das nun ausgeschiedene unveränderte Ammoniumchlorid (ca. 65 g) ab. Das Filtrat wird neuerdings mit Formalin (300 g) vermischt und wieder langsam erhitzt, diesmal aber bis 115°. Man hält die Temperatur dann möglichst genau auf diesem Stand, bis (nach etwa 3½ Stunden) keine merkliche Destillation mehr erfolgt, worauf man die Flüssigkeit im Vakuum bei 100° bis zum Auftreten einer Kristallhaut einengt. Nach dem Erkalten wird wiederum filtriert (Abtrennung von ausgeschiedenem Methylammoniumchlorid und Ammoniumchlorid). Das nunmehr erhaltene Filtrat bringt man auf 120° und hält es auf dieser Temperatur, bis eine Probe der Substanz beim Erkalten zu einer kristallinen, halbfesten Masse wird. Nach zweitägigem Stehen im Vakuum über Natriumhydroxyd digeriert man das erhaltene Produkt mit Chloroform, wobei das Dimethylammoniumchlorid von dieser Flüssigkeit aufgenommen wird. Abdestillieren der Hauptmenge des Chloroforms liefert dann etwa 120 g nahezu reines Dimethylammoniumchlorid; im Rückstand verbleibt etwas Trimethylammoniumchlorid.

Über die Isolierung des freien Dimethylamins siehe oben.

Eigenschaften: Stark riechende, brennbare Flüssigkeit vom Sdp. 8—9°. Das Chlorhydrat der Base ist in Chloroform löslich (Unterschied von Monomethylaminchlorhydrat und von Salmiak). Das Sulfat ist in absolutem Alkohol löslich.

Dimethylchloramin,

$$Cl-N<^{CH_3}_{CH_3}$$

Dimethylchloramin wird nach Meisenheimer[2]) in folgender Weise erhalten: Man übergießt in einem geräumigen Fraktionierkolben 150 g Chlorkalk (mit ca. 30% wirksamem Chlor) mit 200 ccm Wasser

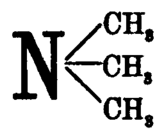
[1]) Journ. Chem. Soc. 111 (1917) 850.

[2]) Ber. 46 (1913) 1154.

und gibt 200 g Eis hinzu. Durch einen Tropftrichter läßt man dazu eine Lösung von 10 g reinem (nicht gewöhnlichem käuflichem) Trimethylaminchlorhydrat in 30 ccm Wasser im Lauf von etwa 10 Minuten unter kräftigem Umschütteln und äußerer Kühlung mit Eiswasser zufließen. Die Reaktion vollzieht sich sofort unter sehr starker Erwärmung; wenn etwa die Hälfte der Aminlösung eingelaufen ist, ist das Eis im Kolben bereits verbraucht. Nach Beendigung der Umsetzung nimmt man die warm gewordene Flüssigkeit aus dem Eiswasser heraus und erhitzt. Sehr rasch sammelt sich in der mit Eis gekühlten Vorlage ein gebliches Öl; man destilliert im ganzen etwa 15 ccm über. Der bei weitem größte Teil des Öles ist bereits übergegangen, wenn die ersten Wassertropfen kommen. Das wässerige Destillat muß neutral oder höchstens ganz schwach alkalisch reagieren. Die Rohausbeute beträgt 5—6 ccm Öl. Es wird wiederholt mit wenig Wasser und stark verdünnter Schwefelsäure gewaschen, dann mit Chlorcalcium einige Stunden getrocknet und destilliert. Bei 49° gehen die ersten Tropfen über; die Temperatur steigt ganz rasch auf 51°, wobei alles bis auf einen geringen Rückstand bis 55° übergeht. Das so erhaltene Präparat erhält eine kleine Verunreinigung durch Methyldichloramin, $CH_3 \cdot NCl_2$.

Eigenschaften: Dimethylchloramin ist ein stechend riechendes Öl, das bei 51—55° siedet. Wenig löslich in Wasser.

Trimethylamin,



Trimethylamin läßt sich mit sehr guter Ausbeute nach einer von Sommelet und Ferrau[1]) angegebenen Methode gewinnen. Man mischt Formalin mit konz. wässeriger Ammoniaklösung und setzt hierzu hochprozentige Ameisensäure. Die Mengen der genannten Reagenten sind entsprechend dem molekularen Verhältnis

$$3\,CH_2O : 1\,NH_3 : 8\,HCOOH$$

zu dosieren; die Konzentration ist so zu regeln, daß die Flüssigkeit zu etwa 50% aus Ameisensäure besteht.

Dieses Gemisch wird 10 Stunden am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Das in einer Ausbeute von etwa 90% der Theorie entstandene Trimethylamin wird dann in eine mit überschüssiger konz. Salzsäure beschickte Vorlage übergetrieben, was zweckmäßig dadurch geschieht, daß man durch einen großen Tropftrichter Natronlauge im Überschuß

[1]) Bull. soc. chim. (4) 35 (1924) 446.

zufließen läßt und das entwickelte Amin durch einen absteigenden Kühler in die mit guter Dichtung angeschlossene Vorlage streichen läßt. Die in der Vorlage gebildete Lösung von Trimethylchlorhydrat wird zunächst auf freier Flamme, gegen Ende (um Überhitzung zu vermeiden) auf dem Dampfbad zur Trockene eingedampft.

Um aus dem erhaltenen Chlorhydrat das Amin in freiem Zustand zu bereiten, läßt man auf das trockene Salz 50proz. Kalilauge auftropfen. Wegen der großen Flüchtigkeit des freien Amins ist dabei sehr darauf zu achten, daß der Apparat ganz dicht und der Kühler — am besten ein mit Kältemischung beschickter Spiralkühler — sehr wirksam ist. Stellt man eine wässerige Lösung des übergehenden Amins dar, so ist, um Verluste zu vermeiden, in Anbetracht der mäßigen Löslichkeit der Base in Wasser ein recht wirksames Absorptionsgefäß zu benützen.

Eigenschaften: Fischartig riechende Flüssigkeit, die bei 3,2—3,8° siedet und bei —5,2° das spez. Gew. 0,662 besitzt.

Mit Benzolsulfochlorid darf reines Trimethylamin nicht reagieren. Anwesenheit von Dimethylamin würde sich durch Entstehen eines kristallinischen Niederschlages zu erkennen geben, während bei Anwesenheit von Monomethylamin oder von Ammoniak die entstandene Lösung beim Ansäuern eine ölige oder kristallinische Fällung liefern würde.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4 \cdot OH$

Für die Darstellung von Tetramethylammoniumhydroxyd gibt H. Erdmann[1]) folgende bewährte Vorschrift:

Ein etwa 2 Liter fassender Kolben *A* wird mit 250 g rohem Trimethylaminhydrochlorid beschickt; allmählich werden durch einen Tropftrichter 500 ccm 20proz. Natronlauge (spez. Gew. 1,225) zugegeben. Ist alle Natronlauge eingelaufen, so erhitzt man den Kolben, um die letzten Reste von Trimethylamin auszutreiben, zunächst sehr gelinde, dann stärker auf einem Volhardschen Gasofen und leitet zu gleicher Zeit einen Wasserstoffstrom durch den Tropftrichter in den Kolben.

Das hierdurch entwickelte Rohtrimethylamin passiert zunächst einen aufsteigenden Kühler *K* (siehe Abb. 12), hierauf einen Ätzkalkturm *B* und gelangt dann in den eigentlichen Absorptionsapparat. Letzterer setzt sich aus zwei leeren Drechselschen Waschflaschen *C* und *C'* (zur Verhütung des Zurücksteigens) und den beiden, je 190 ccm absoluten Alkohol enthaltenden Absorptionsflaschen *D* und *E* zusammen; letztere sind nur bis zur Hälfte gefüllt und werden durch Einstellen in Eiswasser kalt gehalten. Die am Ende des Apparates befindliche

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Flasche *F* enthält etwas verdünnte Salzsäure und dient zur Absorption geringer Mengen von Trimethylamin, welche in *D* und *E* nicht zur Aufnahme gelangen. Die Überführung des auf diese Weise gewonnenen Rohtrimethylamins in Tetramethylammoniumbromid wird mit Hilfe

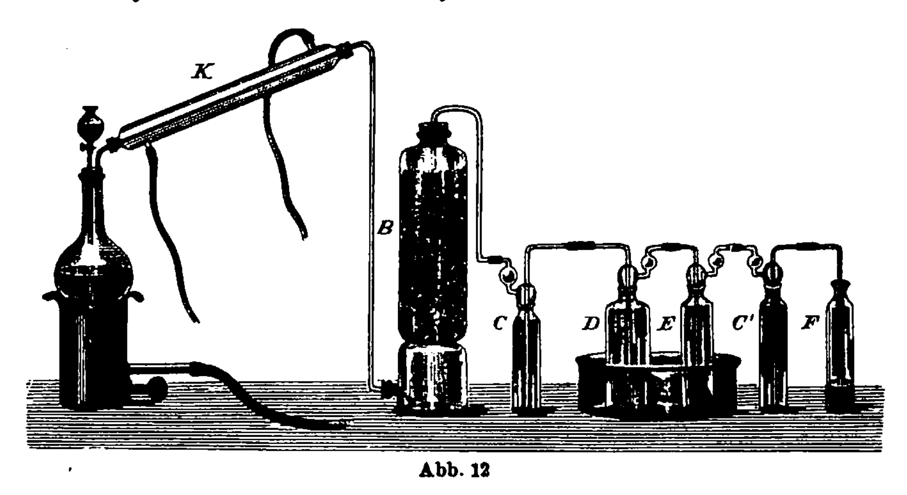


Abb. 12

des in Abb. 13 abgebildeten Apparates bewerkstelligt. Der Kolben *A* wird mit 400 g Bromkalium beschickt und hierzu eine Mischung von 436 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,835 und 300 ccm Methyl-

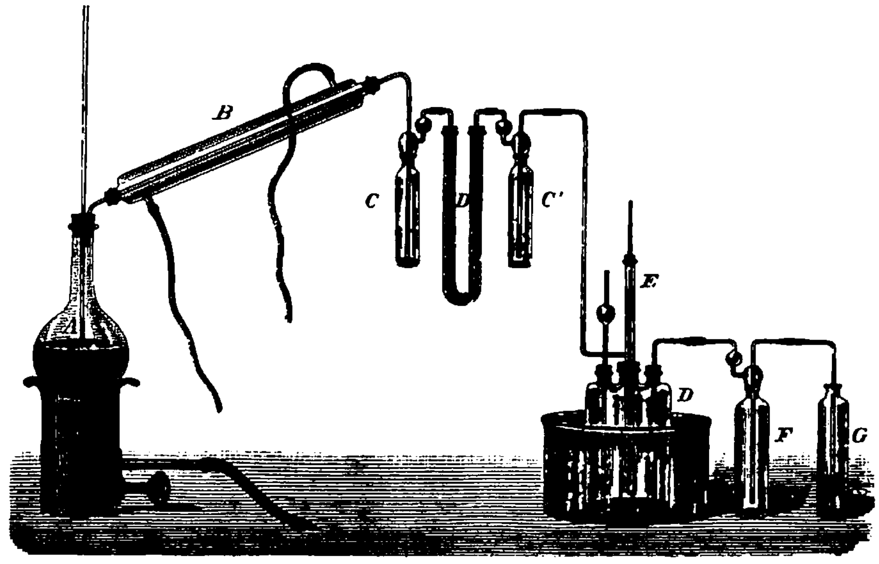


Abb. 13

alkohol, die man nach dem Erkalten noch mit 300 ccm Eiswasser versetzt hat, gefügt. Man verschließt den Kolben mit einem dreifach durchbohrten Kork, der ein Steigrohr, ein Thermometer und einen mit Rückflußkühler verbundenen Vorstoß enthält, und erhitzt auf den

kleinen Flammen eines Gasofens (s. Brommethyl S. 12). Durch den Kühler *B* gelangt das entwickelte Methylbromid in die leere Waschflasche *C*, wo mitgerissener Methylalkohol zurückgehalten wird, weiter durch das mit Calciumchlorid gefüllte Trockenrohr *D* und die zum Schutz gegen Zurücksteigen eingeschaltete leere Waschflasche *C'* und dann durch das weite, seitlich tubulierte Rohr *E* in die Wulffsche Flasche *D*, welche die alkoholische Lösung des Rohtrimethylamins enthält. Ein mit Hilfe eines Stopfens in *E* eingesetzter, beweglicher Glasstab ermöglicht es, die Öffnung dieses Rohres vor dem Verstopfen durch ausgeschiedenes Tetramethylammoniumbromid zu schützen. Durch Öffnen des in *E* eingesetzten Stopfens kann ein etwa drohendes Zurücksteigen der Trimethylaminlösung leicht verhindert werden. Der zweite Tubus der Wulffschen Flasche trägt ein Sicherheitsrohr, der dritte ein Knierohr, an das sich eine leere und eine etwas Salzsäure enthaltende Flasche anschließen.

Schon nach kurzem Einleiten des Methylbromids scheidet sich das gebildete Tetramethylammoniumbromid aus der mit Eiswasser abgekühlten Trimethylaminlösung als weißer, kristallinischer Niederschlag aus, dessen Masse zunimmt, solange die Lösung noch alkalische Reaktion zeigt. Ist letztere verschwunden, so wird die ausgeschiedene Kristallmasse abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Die alkoholische Mutterlauge scheidet beim Stehen in der Kälte noch geringere Mengen von reinem Tetramethylammoniumbromid ab, beim Eindampfen erhält man jedoch ein durch Bromammonium verunreinigtes Produkt. 100 g Tetramethylammoniumbromid löst man in Wasser, erwärmt gelinde und gibt dann in kleinen Portionen frisch gefälltes Silberoxyd hinzu, welches man durch Fällen einer wässerigen Lösung von 120 g salpetersaurem Silber mit 200 ccm 20proz. Natronlauge und mehrmaliges Dekantieren mit Wasser in genügender Reinheit gewonnen hat. Die Zersetzung ist vollendet, sobald sich die Gegenwart freien Silberoxydes an der Farbe erkennen läßt. Man filtriert den Niederschlag ab, verdampft die farblose Lösung bei mäßiger Wärme und stellt den verbleibenden sirupartigen Rückstand über Ätzkalk, wodurch die Snbstanz alsbald zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrt.

Eigenschaften: Farblose, fein kristallinische Masse, die aus der Luft mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagiert, sich zwischen den Fingern schlüpfrig anfühlt und sehr bitter schmeckt.

Bildet mit Säuren gut kristallisierende, leicht lösliche Salze. Besonders schön kristallisiert das Nitrat (lange, glänzende Nadeln).

Bei der Destillation zerfällt die Ammoniumbase in Methylalkohol und Trimethylamin.

Tetramethylammoniumjodid, $(CH_3)_4N \cdot J$

Man mischt nach A. W. Hofmann[1]) alkoholisches Ammoniak in Druckflaschen mit überschüssigem Jodmethyl. Es tritt rasch Reaktion ein, wobei viel Wärme frei wird. Nach wenigen Stunden ist die Umsetzung vollendet, und es haben sich schöne, weiße Nadeln abgesetzt. Dieselben werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei alle übrigen Salze in der Mutterlauge bleiben.

Eigenschaften: Blendend weiße, flache Nadeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Die Lösung reagiert neutral und schmeckt äußerst bitter. Fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

Äthylamin, $C_2H_5 \cdot NH_2$

I. Aus Äthylidenphenylhydrazin

H. Erdmann[2]) gibt folgende Ausführungsform einer von Tafel[3]) stammenden Methode an:

Einen gut emaillierten Eisentopf von 3 Liter Inhalt, der in eine wirksame Kältemischung aus Eis- und Kochsalz eingebettet ist, beschickt man mit einer Lösung von 200 g Äthylidenphenylhydrazin (s. dieses) in 1 Liter 96proz. Alkohol. Zu der unter 0° abgekühlten Lösung, welche durch einen eingesenkten, mit der Wasserturbine in Umdrehung gesetzten Rührer in lebhafter Bewegung gehalten wird, läßt man aus einem Hahntrichter in dünnem Strahle im Verlauf von 2 Stunden 600 ccm Eisessig einfließen, indem man gleichzeitig 3 kg 5proz. Natriumamalgam in kleinen Stücken einträgt. Das Amalgam muß bei richtiger Leitung der Operation ohne Wasserstoffentwicklung einwirken, indem der naszierende Wasserstoff vollständig zur Reduktion des Hydrazons verbraucht wird. Der Zufluß des Eisessigs wird so geregelt, daß die Flüssigkeit stets sauer bleibt. Man läßt das Rührwerk einige Stunden gehen. Das Ende der Reaktion gibt sich durch lebhafte Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Am anderen Tage fügt man zu der mit Natriumacetatkristallen durchsetzten Flüssigkeit unter Umrühren noch 100 ccm Wasser und läßt noch einen Tag stehen. Die Kristallmasse wird von dem Quecksilber geschieden, in einen Dreiliterkolben gebracht, mit Wasser nachgespült und destilliert, bis kein Alkohol mehr übergeht. Den Rückstand versetzt man mit 200 g festem Ätznatron und destilliert unter guter Kühlung. Die übergegangene

[1]) Ann. 79 (1851) 16.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke
[3]) Ber. 19 (1886) 1926.

wässerige Äthylaminlösung wird von dem Anilin getrennt, mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, zu einem Sirup eingedampft und in einem Kolben mit überschüssigem gepulvertem Kali gemengt. Dabei geht unter heftiger Erwärmung das Äthylamin in Gasform über. Nach dem Trocknen über gebranntem Marmor wird das Gas in einer Kältemischung verdichtet und in einem Fraktionierkölbchen mit Thermometer aus lauwarmem Wasser rektifiziert.

II. Aus äthylschwefelsaurem Kalium und Ammoniak

Nach einer Methode von Erlenmeyer und Carl[1]) verfährt man folgendermaßen:

300 g fein gepulvertes äthylschwefelsaures Kali werden mit 700 ccm 5proz. alkoholischem Ammoniak in einem eisernen Autoklaven oder gut schließenden Papinschen Topf 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit einer aus 80 g gebranntem Marmor und 200 ccm Wasser hergestellten Kalkmilch aus einer Blechflasche von 2 Liter Inhalt mit vorgelegtem Kühler in eine von Kältemischung umgebene Vorlage destilliert. Wenn 500 ccm abdestilliert sind, unterbricht man die Destillation und gibt zu dem Destillat 300 g gepulverte Weinsäure, digeriert in der Wärme, bis sich das saure weinsaure Ammonium gut abgesetzt hat und filtriert nach dem Wiedererkalten. Vom Filtrat wird der Alkohol abdestilliert, dann der sirupöse Rückstand von saurem weinsaurem Äthylamin mit 60 g gepulvertem Ätznatron destilliert und die entweichende Base in der unter I beschriebenen Weise aufgefangen.

Um die Reindarstellung des Äthylamins nicht zu sehr zu erschweren, darf das Ammoniak nur in geringem Überschuß angewendet werden, und es ist daher eine vorhergehende Titrierung der alkoholischen Ammoniaklösung notwendig. Die Trennung beider Basen beruht auf dem verschiedenen Verhalten ihrer Bitartrate gegen Alkohol.

Das Austreiben des Äthylamins aus seinen Salzen muß stets in sehr konz. Flüssigkeit und mit großem Überschuß an Ätzkali erfolgen.

Eigenschaften: Stark ammoniakalisch riechende, farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche bei 16,5° (unter 760 mm Druck) siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,7057 besitzt.

Das schwefelsaure Salz bildet eine sehr hygroskopische, blätterig kristallinische Masse; auch das Chlorhydrat ist schwer kristallisierbar.

Aus einer wässerigen Lösung von Äthylamin läßt sich durch festes Ätzkali, wenn man starke Erwärmung vermeidet, Ätyhlamin als ölige Schicht abscheiden.

---

[1]) Sitzungsber. bayr. Akad. d. Wiss. 1874, 29; J.-B. 1876, 617.

Äthyldichloramin,

$$C_2H_5 \cdot N{<}^{Cl}_{Cl}$$

Nach einer Methode von Tscherniak[1]) verfährt man folgendermaßen:

100 g salzsaures Äthylamin werden in Portionen von je 25 g mit je 250 g Chlorkalk, der mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angerührt ist, in einem Kolben von 2—3 Liter Inhalt gemischt, wobei bedeutende Wärmeentwicklung stattfindet. Der Kolben wird mit einem Kühler verbunden und solange erhitzt, als noch Öltropfen übergehen. Ist das salzsaure Äthylamin salmiakhaltig, so schäumt die Masse stark; es muß dann der Kolben oft geschüttelt werden, um ein Übersteigen der Masse zu verhindern. Das Produkt solcher vier ersten Destillationen wird von neuem mit 250 g Chlorkalk destilliert. Das Destillat, dessen Menge derjenigen des angewendeten Äthylaminsalzes ziemlich gleichkommt, wird mit Wasser gewaschen und mit dem gleichen Volumen 50proz. Schwefelsäure energisch geschüttelt; die klare Ölschicht wird von der trüb gewordenen Schwefelsäure abgehoben, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Nach abermaliger Destillation des von 86—90° übergehenden Teiles ist das bei 88—89° siedende Äthyldichloramin vollkommen rein.

Eigenschaften: Stark lichtbrechendes, goldgelbes Öl von stechendem, an Chlorpikrin und unterchlorige Säure erinnerndem Geruch. Sdp. 88—89°; spez. Gew. 1,230 (bei 15°). Läßt sich, wenn es vollkommen rein ist, unter Wasser aufbewahren, ohne Zersetzung zu erleiden.

Methyläthylamin,

$$HN{<}^{CH_3}_{C_2H_5}$$

Nach einer Vorschrift von Knudsen[2]) erhält man Methyläthylamin auf folgendem Wege:

9 g Trioxymethylen werden in der berechneten Menge alkoholischer Äthylaminlösung unter guter Abkühlung aufgelöst. Die entstandene Anhydrobase trägt man in 140 ccm 5proz. Schwefelsäure ein, die auf — 12° abgekühlt ist, und reduziert sie elektrolytisch. Man bringt dazu die Lösung in den Kathodenraum einer durch Kältemischung gekühlten elektrolytischen Zelle. Als Anodenflüssigkeit, die durch eine Tonzelle abgetrennt ist, dient 40—50proz. Schwefelsäure. Als Kathode dient ein

---

[1]) Ber. 9 (1876) 146.

[2]) D. R.-P. 143 197 (1903); Friedländer VII, 25.

oberflächlich oxydierter Becher aus reinem Blei[1]), als Anode ein kleiner Bleizylinder. Die Temperatur des Kathodenraumes wird während der Elektrolyse auf 0° gehalten. Stromstärke: ca. 0,7 Amp. Sobald etwas mehr als die zur Reduktion theoretisch erforderliche Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyten geflossen ist, wird die Elektrolyse beendet. Die Kathodenflüssigkeit wird dann in einer Retorte erhitzt, wobei ein wenig Aldehyd übergeht. Dann wird mit Natronlauge übersättigt, die Base überdestilliert und in Salzsäure aufgefangen. Das durch Eindampfen isolierte Chlorhydrat wird mit konz. Kalilauge zersetzt und die Base unter Anwendung eines guten Kühlers abdestilliert. Sie wird mit wasserfreier Pottasche getrocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 34—35° Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol.

Diäthylamin,

$$HN<\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

Nach einer Feststellung von E. A. Werner[2]) ist es bei der Äthylierung von Ammoniak zum Zweck der Gewinnung von Diäthylamin nicht rationell, das Äthylhalogenid in einer einzigen Portion zum Ammoniak zu fügen, da diesfalls die Bildung von Triäthylamin begünstigt ist. Es empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: Man versetzt eine Lösung von 490 g Ammoniak in 5 Liter 90proz. Alkohol zunächst mit 200 g und dann nach je 2 Tagen mit 180, 170, 150, 130, 110, 100, 80 und 66 g Äthylbromid. Das abgeschiedene Ammoniumbromid wird abfiltriert und das Filtrat eingeengt, bis fast alles Ammoniumbromid auskristallisiert ist. Dann wird neuerdings filtriert und das Filtrat erhitzt, bis die Temperatur auf 130° gestiegen ist. Den Rückstand zieht man nun mit Chloroform aus, von dem 100 ccm bei 14° nur 0,163 g Äthylammoniumbromid, hingegen 42 g Diäthylammoniumbromid aufnehmen. Es hinterbleiben im obigen Fall etwa 450 g Äthylammoniumbromid, während etwa 500 g Diäthylammoniumbromid durch Eindampfen der Chloroformlösung isoliert werden. Das aus dem Chloroform zur Abscheidung kommende Salz enthält nur wenig mehr als 5% Triäthylamin. Handelt es sich darum, ein von Träthylamin freies Diäthylamin zu gewinnen, so versetzt man die Lösung dieses Salzgemisches mit etwas mehr Natriumhydroxyd, als dem vorhandenen Triäthylaminchlorhydrat entspricht und destilliert. Überraschenderweise wird dadurch zunächst das gesamte Triäthyl-

[1]) Ber. 33 (1900) 2212.

[2]) J. chem. Soc. 113 (1918) 899; C. B. 90, I (1919) 922.

amin entfernt. Dann erst fügt man überschüssiges Natriumhydroxyd zu und destilliert das Diäthylamin ab. Bei erneutem Destillieren geht die sekundäre Base zwischen 56° und 57,5° über; man trocknet sie über festem Kaliumhydroxyd. Ausbeute: etwa 220 g.

Eigenschaften: Brennbare, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, welche bei 56° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,712 besitzt.

Das Chlorhydrat bildet in reinem Zustand nicht zerfließliche Blätter, die bei 215—217° schmelzen. Sdp. 320—330°. Leicht löslich in Wasser und in Chloroform, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol. Außer durch die Löslichkeit des Chlorhydrates in Chloroform kann man das Diäthylamin vom Ammoniak auch durch die Löslichkeit seines Sulfates in Alkohol (Behandeln der bei 120° getrockneten Sulfate mit absolutem Alkohol) trennen.

Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$

Man erwärmt in einem Kolben auf dem Wasserbade exsikkatortrockenes Tetraäthylammoniumhydroxyd, fängt das Triäthylamin in einer gekühlten Vorlage auf und läßt das sich nicht verdichtende Gas (Äthylen) noch durch eine Waschflasche mit etwas Salzsäure streichen, um mitgerissene Reste der flüchtigen Base als Chlorhydrat zurückzuhalten.

Eigenschaften: Ammoniakalisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Öl, welches bei 88—89° siedet und bei 15° das spez. Gew. 0,735 besitzt.

Reines Triäthylamin darf mit Benzolsulfonchlorid und Kalilauge nicht reagieren; bei Anwesenheit von Diäthylamin entsteht ein kristallinischer Niederschlag (Benzolsulfonsäurediäthylamid), während bei Gegenwart von Monoäthylamin die entstandene Lösung beim Ansäuern eine ölige, bei Gegenwart von Ammoniak eine kristallinische Fällung liefert.

Tetraäthylammoniumhydroxyd, $N(C_2H_5)_4 \cdot OH$

Man fügt nach einer von H. Erdmann ausgearbeiteten Methode A. W. Hofmanns[1]) zu 110 g Bromäthyl 100 g über Ätzkali getrocknetes Triäthylamin und läßt im lose verschlossenen Kolben 2 Tage lang stehen. Die Mischung ist nach dieser Zeit zu einer weißen Kristallmasse erstarrt, die man absaugt und zur vollkommenen Reinigung mit wenig Wasser umkristallisiert. Man erhält dann das Tetraäthylammoniumbromid in großen, wasserfreien, scharfbegrenzten Kristallen. Zu einer gelinde erwärmten wässerigen Lösung von 100 g dieses Salzes fügt man in kleinen Portionen Silberoxyd hinzu, das man kurz vorher aus einer

[1]) Ann. 78 (1851) 257.

Lösung von 85 g Silbernitrat mit 150 ccm 20proz. Natronlauge gefällt und durch Digerieren mit Wasser und Dekantieren (nicht absaugen!) gut gereinigt hat. Nach jedem Zusatz von Silberoxyd wird das Reaktionsgemisch einige Zeit geschüttelt. Das Ende der Umsetzung ist erreicht, wenn ein neuer Zusatz von Silberoxyd seine dunkle Farbe behält. Man filtriert dann vom Niederschlag ab, dampft die farblose Lösung auf dem Wasserbad ein und stellt den sirupartigen Rückstand in ein Vakuum über gebrannten Kalk, bis er zu einer weißen, kristallinischen Masse erstarrt ist.

Eigenschaften: Farblose, in feinen langen Nadeln kristallisierende Masse, die aus der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Reagiert stark alkalisch und schmeckt brennend bitter.

β-Bromäthylamin, $BrCH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Bromäthylamin kann nach Gabriel[1]) durch Kondensation von Phtalimidkalium mit Äthylenbromid und Spaltung des entstandenen Bromäthylphtalimides erhalten werden.

150 g Phtalimidkalium werden mit 180 g Äthylenbromid in einem Kolben durch Schütteln vermischt und dann nach Anbringung eines Luftkühlers im Ölbade so stark (auf ca. 150°) erhitzt, daß das Äthylenbromid in lebhaftes Sieden gerät. Nach Verlauf von 3 bis 6 Stunden erscheint kein Bromid mehr im Kühlrohr. Man schüttelt nun den Kolbeninhalt, welcher besonders an den unteren Stellen sirupös geworden ist und nur in den mittleren Schichten noch Blättchen der angewandten Kaliumverbindung erkennen läßt, tüchtig durcheinander, senkt den Kolben von neuem in das Ölbad und erhitzt weiter (ca. 1 Stunde), bis die Reaktionsmasse einen ganz gleichmäßigen, bräunlichgelben, zähflüssigen Sirup bildet. Letzterer erstarrt unterhalb 80° zu einem steinharten, kristallinischen Kuchen. Man vermischt ihn, jedoch ehe er fest wird, mit ca. $^1/_2$—$^1/_3$ Liter heißem Alkohol und kocht die Masse in demselben Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade so lange, bis man in der Flüssigkeit nicht mehr gröbere Stücke, sondern nur ein gleichmäßiges, gelbliches Pulver wahrnimmt. Letzteres — es besteht aus Äthylendiphtalimid (ca. 34 g) und Bromkalium — wird heiß abfiltriert, und das Filtrat auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, wobei ein bräunliches, von Kristallen durchsetztes Öl (ca. 150 g) hinterbleibt, das unterhalb 80° zu einem harten Kuchen erstarrt und im wesentlichen aus Bromäthylphtalimid und etwas Äthylendiphtalimid besteht. Um die Diphtalylverbindung fast vollständig zu entfernen, genügt es, das gepulverte Produkt mit ca. 200 ccm Schwefelkohlenstoff

[1]) Ber. 21 (1888) 566.

aufzukochen und abzufiltrieren. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten ca. 90 g Bromäthylphtalimid ab, das für die weitere Verarbeitung hinreichend rein ist.

Die Spaltung wird zweckmäßig mit Bromwasserstoff ausgeführt. Je 20 g Bromäthylphtalimid werden mit 50—60 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) 2 Stunden lang auf 180—200° im Einschlußrohr erhitzt. Der Rohrinhalt, ein Kristallbrei, wird mit kaltem Wasser verdünnt, die Lösung von der abgeschiedenen Phthalsäure abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Dabei verbleibt ein dunkel gefärbter Sirup, welcher größtenteils schon auf dem Wasserbade, vollständig beim Erkalten zu einer strahligen Kristallmasse (ca. 15 g) erstarrt. Man löst sie in 15—20 ccm heißem, absolutem Alkohol und läßt die filtrierte Lösung erkalten. Es scheiden sich allmählich spitzrhombische Kristalle aus, welche man nach 24 Stunden von etwas mit ausgeschiedenem feinen Pulver durch Abschlämmen mit der Mutterlauge und absolutem Alkohol befreit, abfiltriert und nochmals aus Alkohol umkristallisiert. Die Substanz stellt dann reines β-Bromäthylamin-bromhydrat dar.

Durch Einwirkung von Kalilauge erhält man aus dem Salz das freie Amin, das jedoch unbeständig ist und leicht in Vinylamin übergeht.

Eigenschaften: Das Bromhydrat des Amins bildet bei 155 bis 160° schmelzende und in Wasser leicht lösliche Kristalle. Die durch Übergießen des Salzes mit konz. Kalilauge als Öl abgeschiedene freie Base riecht dem Äthylamin ähnlich aber unangenehmer.

n-Propylamin, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Die Darstellung von *n*-Propylamin geschieht nach A. W. Hofmann[1]) unter Anwendung von *n*-Butyramid gerade so, wie diejenige von Isopropylamin (s. dort). Die Reaktion geht in diesem Falle noch leichter vor sich, und die Ausbeute beträgt 80—90% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 49°. Spez. Gew. bei 15° 0,7222.

Isopropylamin,

$$H_2N-C\begin{cases}CH_3\\H\\CH_3\end{cases}$$

Man läßt nach A. W. Hofmann[2]) die Lösung von 1 Mol. Isobuttersäureamid in 1 Mol. Brom in einen Überschuß von auf 60° er-

[1]) Ber. 15 (1882) 769.

[2]) Ber. 15 (1882) 768.

wärmter 10proz. Alkalilauge einfließen, wobei man für alsbaldige Mischung Sorge trägt. Die Flüssigkeit wird schnell entfärbt und liefert beim Destillieren 60—70% der theoretisch möglichen Menge Isopropylamin, das in vorgelegter Salzsäure aufgefangen wird. Man trennt von ein wenig gleichzeitig entstandenem Salmiak durch Lösen in kaltem, absolutem Alkohol, dampft die alkoholische Lösung zur Trockene und destilliert noch einmal mit konz. Kalilauge. Die Base wird durch Destillation über trockenem, gepulverten Bariumoxyd vollkommen entwässert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 31—32°. Mit Wasser in allen Mengenverhältnissen mischbar.

β-Brompropylamin-Bromhydrat, $H_3C \cdot CHBr \cdot CH_2NH_2$, HBr

Nach Uedinck[1]) läßt sich das Bromhydrat der Base leicht in folgender Weise erhalten:

150 g Allylsenföl und 300 ccm Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) werden in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflußkühler 5—6 Stunden gekocht, wobei sich das Senföl bis auf einige harzige Tropfen löst. Die dunkelbraune Lösung wird durch ein angefeuchtetes Filter filtriert und dann mit Bromwasserstoff bei 0° gesättigt. Hierbei scheidet sich etwas Bromammonium aus. Die Lösung wird nun in Schießröhren 4 Stunden lang auf 100° erhitzt und dann auf dem Wasserbade abgedampft, wobei eine graubraune, krümlige, sehr hygroskopische Masse von rohem β-Brompropylamin-bromhydrat hinterbleibt.

Ausbeute ca. 280 g (85% der Theorie).

Die Reindarstellung kann nach Elfeldt[2]) dadurch geschehen. daß man das Salz in ein wenig heißem Eisessig löst, dann unter öfterem „Reiben mit dem Glasstab" die Lösung nach Zusatz eines Kristalles des Rohproduktes mehrere Tage im Exsikkator stehen läßt. Es scheidet sich die Verbindung dann als weißes Pulver ab, das auf Ton im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali getrocknet wird.

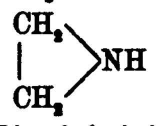
Eigenschaften: Weißes Kristallpulver, das bei 156° unter vorausgehendem Sintern schmilzt. Mit Kalilauge entsteht Propylenamin.

---

1) Ber. 22 (1899) 967.

2) Ber. 24 (1891) 3220.

Äthylenimin,



Dimethylenimin

Zur Darstellung von Äthylenimin versetzt man nach Gabriel[1]) eine kalte Lösung von 1 Mol. Bromäthylaminbromhydrat (2,05 g) in 10 ccm Wasser mit 1 Mol. Kaliumhydroxyd (10 ccm Normallauge) und taucht die Mischung in einem zugestopften Kölbchen 10 Minuten lang in Wasser von 45—48°. Nunmehr übersättigt man die Flüssigkeit mit Alkali und destilliert sie. Man sammelt das Destillat nur so lange, als eine Probe auf Zusatz von 1proz. Pikrinsäurelösung keine Fällung gibt. Die späteren Anteile des Destillates enthalten nämlich eine weit schwerer als das Äthylenimin flüchtige Base, welche ein schwer lösliches Pikrat liefert.

Eigenschaften: Stark ammoniakalisch riechendes, leicht bewegliches Öl, welches an der Luft Nebel bildet, sich mit Wasser mischt, die Haut ätzt und stark giftige Eigenschaften besitzt. Sdp. 55 bis 56°, spez. Gew. 0,8321 (24°). Die wässerige Lösung von Äthylenimin riecht ammoniakalisch und reagiert stark basisch; sie ist ziemlich unbeständig.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten von Jodkaliumwismutlösung gegen Äthylenimin, indem selbst sehr stark verdünnte Äthyleniminlösungen mit diesem Reagens sofort eine zinnoberrote kristallinische Fällung geben.

Allylamin, $H_2C{=}CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$

Nach Gabriel und Eschenbach[2]) werden 50 g Senföl und 200 ccm 20proz. Salzsäure im Kolben am Rückflußkühler so lange gekocht, bis sich das Öl gelöst hat, was nach etwa 5 Stunden der Fall ist. Dann dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein, löst die hinterbliebene Kristallmasse in wenig Wasser und fügt unter Kühlung allmählich Kalilauge hinzu, hebt das oben schwimmende Amin ab, trocknet es mit Ätzkali, dann mit Natrium und fraktioniert es. Hierbei geht das Allylamin bei 55—58° über.

Ausbeute 21 g, d. i. 76% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58°. Spez. Gew. 0,7688 (bei 15°). Riecht penetrant (ähnlich dem Ammoniak) und reizt zum Niesen und zu Tränen. Mit Wasser in allen Mengenverhältnissen mischbar.

---

[1]) Ber. 21 (1888) 2665; 32 (1899) 2036; s. auch Meyer & Jacobson, Lehrbuch der organ. Chem. I, 2, S. 251.

[2]) Ber. 30 (1897) 1125.

Hexamethylentetramin, $N_4(CH_2)_6$

Urotropin

Man löst nach Grassi und Motta[1]) Trioxymethylen in konz. Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade unter zeitweisem Zusatz von etwas Ammoniak und kristallisiert den Rückstand aus kochendem absoluten Alkohol um.

Oder man leitet Formaldehyddämpfe[2]) in eine konz. wässerige Ammoniaklösung. Dampft man die Lösung zu einem Sirup ein und gießt hierauf in warmen absoluten Alkohol, so kristallisiert Hexamethylentetramin in glänzenden Rhomboedern aus.

Eigenschaften: Rhomboeder (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Chloroform; 100 Teile Wasser lösen bei 12° 81,32 Teile Hexamethylentetramin. Löslich in 7 Teilen heißen und in 14 Teilen kalten Alkohols. Unlöslich in Äther. Verflüchtigt sich beim Erhitzen nicht unzersetzt. Beim Kochen mit Kalilauge verändert es sich nicht[3]).

Äthylendiamin,

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot NH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH_2 \end{array}$$

Die Darstellung von Äthylendiamin gestaltet sich nach Kraut[4]) folgendermaßen:

Man erhitzt in Einschlußröhren 42 g Äthylenchlorid mit 510 ccm wässerigem Ammoniak (33proz.) 5 Stunden lang auf 115—120°, engt dann den Inhalt der Röhren bis zur beginnenden Kristallisation ein und vermischt mit der dreifachen Menge absoluten Alkohols. Das abgeschiedene weiße Salz wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit Alkohol ammoniakfrei, d. h. so lange gewaschen, bis das Filtrat das Neßlersche Reagens nicht mehr rot, sondern rein weiß fällt. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Abdestillieren des Alkohols, Einengen und Fällen mit Alkohol weitere Mengen von Kristallen gewinnen und durch Umkristallisieren reinigen.

Aus dem salzsauren Salz gewinnt man die freie Base nach folgendem Verfahren: 20—30 g werden mit der berechneten Menge von frisch geschmolzenem und gepulvertem Natriumhydroxyd zerrieben, wodurch ein Brei entsteht, dem man so viel Natronkalk zusetzt, als erforderlich, damit sich die Masse in eine Retorte oder einen Fraktionierkolben einführen läßt. Man setzt das Gefäß auf eine Unterlage von Asbestpappe.

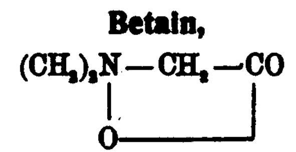
[1]) Gazz. Chim. 29 (1899) 48.
[2]) Ber. 16 (1883) 1892; Z. anorg. Chem. 1920, I, 48.
[3]) Ber. 17 (1884) 653.
[4]) Ann. 212 (1882) 251.

umgibt es mit einem Tonmantel und erhitzt mit einem einfachen Bunsenbrenner, wobei die Destillation rasch und leicht erfolgt. 53 g salzsaures Äthylendiamin liefern ca. 30 g Äthylendiaminhydrat, $C_2H_8N_2 \cdot H_2O$.

Die Abspaltung des Hydratwassers läßt sich durch wiederholtes mehrstündiges Erhitzen auf 100° mit frisch geschmolzenem Ätznatron im zugeschmolzenen Rohr erreichen.

Eigenschaften: Wasserfreies Äthylendiamin ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 116,5° und vom spez. Gew. 0,902 bei 15°. Erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei + 8,5°. Nicht mischbar mit Benzol und Äther. Löst sich leicht unter Hydratbildung in Wasser; wird der wässerigen Lösung durch Äther nicht entzogen.

Betain,



Betain erhält man aus Melasseschlempe am besten nach F. Ehrlich[1]) in folgender Weise:

1 kg Melasseschlempe mit ca. 20% Wassergehalt wird mit $1^1/_2$ Liter Äthylalkohol (95proz.) in einer Kugelmühle oder einem ähnlichen Schüttel- oder Rührapparat sehr energisch längere Zeit durchgemischt. Nach einigem Stehen setzt sich die ungelöst gebliebene Schlempe als zähe Masse am Boden und an den Wandungen des Gefäßes ab, und man kann davon den nur wenig trüben, bräunlichen alkoholischen Extrakt vollständig abziehen. Aus der alkoholischen Flüssigkeit dampft man (evtl. unter Zusatz von Tierkohle und nach erfolgter Filtration) den Alkohol ab, den man auf diese Weise wieder gewinnen und neuerdings verwenden kann. Der aus dem Extrakt gewonnene Sirup wird auf dem Wasserbade scharf eingeengt. Beim Aufbewahren in einem kühlen Raum schießen darauf häufig dezimeterlange Kristalle von Betain an, die aber infolge der starken Hygroskopizität dieser Substanz bald wieder zerfließen. Um das Chlorhydrat aus dem Sirup zu erhalten, wird dieser am besten mit einem geringen Überschuß von konz. Salzsäure übergossen, wobei zunächst die geringen Mengen anorganischer Salze ausfallen, die aus der Schlempe in den alkoholischen Extrakt übergegangen sind. Das Filtrat wird darauf wieder eingedampft, bis es zu einem Kristallbrei von Betainhydrochlorid erstarrt, der nach längerem Stehen unter Kühlung scharf abgesaugt wird.

Das Rohprodukt liefert bei zweimaligem Umkristallisieren aus

[1]) Ber. 45 (1912) 2411.

Äthyl- oder Methylalkohol unter Zusatz von Kohle vollkommen reines Betainhydrochlorid, das frei ist von anorganischen Salzen und auch von Chloriden von Aminosäuren wie Glutaminsäure usw., die sich als solche im Gegensatz zum Betain in kaltem Alkohol nicht lösen und daher beim Ausschütteln in dem Schlempebodensatz verbleiben. Die Reinausbeute an Betainhydrochlorid beträgt bei vollständiger Aufarbeitung der Mutterlaugen je nach Herkunft der Melasseschlempe 100—120 g.

Die Darstellung des freien Betains aus seinem Hydrochlorid kann geschehen durch Kochen der Lösung des Salzes in absolutem Alkohol mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, Abfiltrieren und Eindampfen der Lösung.

Eigenschaften: Freies Betain kristallisiert aus Wasser oder wässerigem Alkohol in großen Blättern, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten, das bei längerem Stehen über Schwefelsäure oder beim Erhitzen auf 100° abgegeben wird. An der Luft zerfließlich. Leicht löslich in Wasser.

Das Chlorhydrat bildet monokline Tafeln (aus Wasser) oder Prismen (aus Alkohol). Schmp. 227—228° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol.

Methylhydrazin,

$$H_2N{-}N{<}^{CH_3}_{H}$$

Die Darstellung von Methylhydrazin geschieht am besten nach folgender Vorschrift von Thiele[1]):

208 g Benzalazin, in 300 ccm Benzol gelöst, werden mit 100 ccm Dimethylsulfat (etwas mehr als 1 Mol.) 5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei scheidet sich ein Additionsprodukt von Benzalazin und Dimethylsulfat unter der anfänglich homogenen Flüssigkeit als bräunliches Öl ab; es erstarrt oft schon während des Erhitzens unter starkem Aufsieden des Benzols zu gelben Kristallen. Dieses Additionsprodukt wird von Wasser sofort in Methylhydrazin, Benzaldehyd und Methylschwefelsäure zerlegt; als Nebenprodukt entsteht auch etwas Hydrazin, das nicht methyliert ist. Man fügt zum Reaktionsgemisch also etwas Wasser, bläst das Benzol und den Benzaldehyd mit Dampf ab und läßt erkalten. Dann setzt man zur Ausfällung von vorhandenem Hydrazin 10—15 ccm Benzaldehyd zu, läßt über Nacht stehen und filtriert von etwas Harz und dem ausgeschiedenen Benzalazin ab. Methylhydrazin wird dabei höchstens spurenweise gefällt. Das Filtrat dampft man vollständig ein, zuletzt unter Zusatz von absolutem Alkohol. Den Rück-

[1]) Ann. 376 (1910) 244.

stand verreibt man mit kaltem absoluten Alkohol, der etwas Harz und sirupöse Nebenprodukte entfernt, und wäscht ihn schließlich mit Alkohol und Äther. Er ist rein weißes Methylhydrazinsulfat, $CH_3N_2H_3 \cdot H_2SO_4$, vom Schmp. ca. 142°.

Ausbeute 110—120 g (ber. 144 g).

Sollte das Salz noch Hydrazinsulfat enthalten (Prüfung: allmähliche Fällung von Hydrazin-kupfersulfat auf Zusatz von Kupfersulfat), so kann es durch Umkristallisieren aus Methylalkohol oder 80proz. Alkohol, die beide Hydrazinsulfat auch in der Hitze kaum lösen, leicht davon befreit werden.

Die Darstellung der wasserfreien Base aus dem Salz kann nach folgender Methode von Brüning[1]) erfolgen: Man übergießt das Salz mit höchst konz. Natronlauge, fügt dann noch gepulvertes Natriumhydroxyd im Überschuß hinzu und destilliert. Das noch ziemlich wasserreiche Destillat wird abermals mit gepulvertem Natriumhydroxyd versetzt, 24 Stunden damit in Berührung gelassen, worauf man das als Öl abgeschiedene Hydrazin wieder destilliert. Die so erhaltene Base ist trotz ihres konstanten Siedepunktes noch immer etwas wasserhaltig. Um das Wasser vollständig zu entfernen, wird die Substanz mit Bariumoxyd im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang erhitzt und dann abdestilliert.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch an Methylamin erinnert. Sie siedet unter 745 mm Druck konstant bei 87° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sehr hygroskopisch; raucht an der Luft. Löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser; auch mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar.

sym.-Dimethylhydrazin,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H \end{matrix}\!\!>N-N<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$$

sym.-Dimethylhydrazin läßt sich am leichtesten nach folgender Methode von Knorr und Köhler[2]) darstellen:

Man kocht 1-Methylpyrazoljodmethylat (s. unten) mit starker Kalilauge. Es resultiert ein alkalisch reagierendes Destillat, welches den gesamten Stickstoff des Pyrazols in Form von Hydrazinverbindungen enthält. Man dampft das Destillat nach Zusatz von Salzsäure ein, zerlegt den Rückstand mit Alkali und fraktioniert das abgeschiedene Öl. Die über 100° siedende Fraktion besteht zum größten Teil aus einer Verbindung, die ein ungesättigtes tertiäres Hydrazin zu sein

[1]) Ann. 253 (1889) 8.
[2]) Ber. 39 (1906) 3257.

scheint. Der unterhalb 100° siedende Anteil ist im wesentlichen Dimethylhydrazin. Durch längeres Kochen über Bariumoxyd wird diese Base wasserfrei erhalten. Sie siedet konstant bei 81° unter 747 mm Druck.

Das für den obigen Prozeß nötige 1-Methylpyrazoljodmethylat erhält man nach G. Dedichen[1]) mit sehr guten Ausbeuten, wenn man freies Pyrazol (1 Mol.), in Äther oder Methylalkohol gelöst, mit Jodmethyl (2 Mol.) 6 Stunden auf 120—130° erhitzt. Das ausgeschiedene Produkt (Schmp. 190°) wird mit wenig Alkohol und Äther gewaschen.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche, sehr hygroskopische und deshalb an der Luft rauchende Flüssigkeit. Sdp. 81° unter 747 mm Druck (Thermometer ganz im Dampf). In jedem Mengenverhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther.

asym.-Dimethylhydrazin,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} > N-N < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

Die Darstellung von asym. Dimethylhydrazin kann nach folgender an eine Methode von E. Fischer[2]) angelehnten Vorschrift von Renouf[3]) ausgeführt werden:

30 g Dimethylnitrosamin werden in 300 g Wasser gelöst und mit 150 g Zinkstaub versetzt. Zu dieser Mischung fügt man unter häufigem Umschütteln 150 g 50proz. Essigsäure, wobei man die Temperatur zwischen 20 und 30° hält. Nach etwa 2 Stunden wird die Lösung zur Beendigung der Reaktion auf 40—50° erwärmt und, wenn nötig, noch mit Zinkstaub und Säure versetzt, bis der Geruch des Nitrosamins verschwunden ist.

Zur Entfernung des Zinkstaubes wird die durch basische Zinksalze kleisterartig verdickte Flüssigkeit bis zur Klärung mit Salzsäure versetzt und heiß koliert. Man übersättigt dann mit Kalilauge, destilliert und dampft das Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure im Vakuum bis zur Sirupdicke ein. Aus dem rohen Chlorhydrat erhält man die freie Base durch vorsichtigen Zusatz von festem Ätzkali als rötlich gefärbtes Öl. Dasselbe wird auf dem Wasserbade abdestilliert und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 62,5° (unter 717 mm Druck), die stark ammoniakalisch riecht. Sehr hygroskopisch; löst sich in Wasser, Alkohol und Äther.

[1]) Ber. 39 (1906) 1846. — [2]) Ann. 199 (1879) 308. — [3]) Ber. 13 (1880) 2171.

O-Methylhydroxylamin-chlorhydrat, $H_3C \cdot O \cdot NH_2$, HCl

Man löst nach Lossen und Zanni[1]) Äthylbenzhydroxamsäuremethylester in wässerigem Alkohol, versetzt mit etwas Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann wird mit Wasser verdünnt, der Benzoesäureester durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand, Methylhydroxylaminchlorhydrat, wird aus möglichst wenig heißem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Flache Prismen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

N-Methyl-hydroxylamin,

$$CH_3{-}N{<}^{H}_{OH}$$

Nach Beckmann[2]) verfährt man in folgender Weise:

Zu einer Mischung von 100 g Nitromethan (s. S. 297), 60 g Ammoniumchlorid und 800 g Wasser werden unter beständigem Rühren mit der Turbine nach und nach 275 g Zinkstaub gefügt. Man braucht dazu 2—3 Stunden, und hat besonders darauf zu achten, daß die Temperatur zwischen 0° und 15° bleibt. Sodann wird vom Zinkschlamm abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade verdampft, bis der Rückstand beim Abkühlen erstarrt. Zur Reinigung löst man in Alkohol, wobei Chlorammonium zurückbleibt, und fällt mit Äther. Die kristallinische Abscheidung hält sich nach dem Trocknen im Exsikkator unverändert.

Zur Darstellung der freien Base wird nach Brühl[3]) das Chlorhydrat in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriummethylat versetzt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und fraktioniert die Flüssigkeit im Vakuum unter Anwendung eines Brühlschen Apparates[4]), der eine kontinuierliche Destillation gestattet.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 41—42°. Läßt sich ohne Zersetzung nur einige Tage aufbewahren.

Tetramethylsilican, $(CH_3)_4Si$

Tetramethyl-silico-methan

Das Analogon des Tetramethylmethans in der Siliciumreihe erhält man nach A. Bygdén[5]) in folgender Weise:

[1]) Ann. 182 (1876) 225.
[2]) Ann. 365 (1909) 205.
[3]) Ber. 26 (1893) 2514.
[4]) Ber. 26 (1893) 2510.
[5]) Ber. 44 (1911) 2642.

30 g Magnesium und 500 ccm absoluter Äther werden in einen 1 Liter fassenden Kolben gebracht. Dieser wird in eine Eis-Kochsalz-Kältemischung eingebettet und mit einem Rückflußkühler versehen, dessen oberes Ende durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Das Magnesium wird durch Einleiten von gut getrocknetem Brommethylgas in die Grignardsche Verbindung übergeführt. Nach Beendigung der Auflösung des Metalls werden unter fortwährendem Kühlen und Schütteln 50 g Siliciumtetrachlorid, mit einem gleichen Volumen wasserfreien Äthers vermischt, tropfenweise zugesetzt. Gegen Ende dieser Operation, die etwa 1 Stunde beansprucht, entmischt sich die anfangs homogene Flüssigkeit in 2 Schichten. Die obere ist eine klare Ätherlösung, die untere eine grauschwarze, ölige Flüssigkeit, die bald zu erstarren beginnt und nach mehrstündigem Stehen in eine kompakte Kristallmasse von Chlorbrommagnesium-Ätherat übergeht. Nach zweistündigem Sieden am Rückflußkühler werden die Magnesiumsalze durch vorsichtigen Zusatz von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst. Auch hierbei ist starke Kühlung nötig. Die ätherische Schicht wird von der klaren Salzlösung abgetrennt.

Zur Isolierung des im Äther enthaltenen Siliciumkohlenwasserstoffes benutzt man seine Unlöslichkeit in konz. Schwefelsäure. Man läßt die gut abgekühlte Ätherlösung langsam in einen Kolben mit 500 ccm Schwefelsäure, der sich in einer Kältemischung befindet, einfließen. Während der Äther in die Schwefelsäure übergeht, scheidet sich eine farblose, oben schwimmende Schicht ab. Durch Einsenken des Kolbens in ein Wasserbad und langsames Erwärmen wird diese sehr flüchtige Flüssigkeit unter Benutzung eines gut wirkenden Kühlers in eine eisgekühlte Vorlage überdestilliert. Um evtl. mit übergegangenen Äther wegzuschaffen, schüttelt man das Destillat mit konz. Schwefelsäure und reinigt es durch fraktionierte Destillation. Die Flüssigkeit siedet zum größten Teil zwischen 25—29°. (Ausbeute etwa 13 g.) Durch erneute Destillation wird als Hauptfraktion Tetramethylsilikan in reinem Zustand (Sdp. 26—27° bei 761 mm) erhalten.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von benzinartigem Geruch. Sdp. 26,5° (korr.); spez. Gew. 0,6510 (bei 15°). Leicht entzündlich; brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Siliciumdioxyd.

Tetraäthylsilican, $(C_2H_5)_4Si$

Die Verbindung wird nach Bygdén[1]) erhalten, wenn man einen großen Überschuß von Äthylmagnesiumbromid mit Siliciumtetrachlorid in der für die Darstellung des Tetramethylsilicans (s. dort) beschriebenen

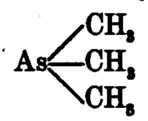
[1]) Ber. 44 (1911) 2650.

Weise in Reaktion bringt. Das Rohprodukt wird durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure gereinigt (s. unter Tetramethylsilican).

Die Ausbeute ist gut.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 153° und vom spez. Gew. 0,7802 (bei 0°). Brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure.

Arsentrimethyl,



Trimethylarsin

Arsentrimethyl wird erhalten beim Destillieren von Tetramethylarsoniumjodid mit festem Ätzkali.

Eine ätherische Lösung der Verbindung wird leicht nach Hibbert [1]) in folgender Weise erhalten: Zu einer ätherischen Lösung von Magnesiummethyljodid (aus 12,2 g Magnesium, 71 g Methyljodid und 200—300 ccm absolutem Äther) fügt man bei —20° eine Lösung von 50 g Arsentribomid in 100 ccm Äther langsam hinzu, wobei unter Aufsieden anfangs ein gelber Niederschlag entsteht, der aber sofort verschwindet. Im übrigen wird genau so verfahren wie bei der Darstellung von Antimontrimethyl (s. dort), jedoch nicht aus dem Ölbade, sondern direkt aus dem Wasserbade abdestilliert. Das Arsentrimethyl geht bereits mit dem Äther über.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unterhalb 100° siedet. Oxydiert sich sehr rasch an der Luft zu Trimethylarsenoxyd, $As(CH_3)_3O$. Die Dämpfe der Verbindung sind äußerst giftig.

Tetramethylarsoniumjodid, $As(CH_3)_4J$

In Anlehnung an eine von Cohours [2]) gegebene Vorschrift verfährt man nach E. Mannheim [3]) folgendermaßen: Man erhitzt 5 g fein gepulvertes Arsen mit 10 g Jodmethyl im Druckrohr 20—24 Stunden auf 160—175°. Nach dem Erkalten enthält das Rohr eine rotbraune, kristallinische Masse, bestehend aus der Doppelverbindung $(CH_3)_4AsJ$, AsJ_3. Man entfernt durch Erwärmen der Substanz das ihr anhaftende Jodmethyl und erhitzt sie dann einige Zeit mit konz. Kalilauge. Dabei wird das Arsenjodid gelöst, während das Tetramethylarsoniumjodid, mit der Kalilauge nicht reagierend, zu einer öligen Masse wird, die bald erstarrt. Sie läßt sich dann aus Wasser umkristallisieren.

[1]) Ber. 39 (1906) 161. — [2]) Ann. 92 (1854) 361. — [3]) Ann. 341 (1905) 196.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich; unlöslich in wasserfreiem Äther. Bei allmählichem Erhitzen auf 170—180° beginnt unter Gelbfärbung eine Zersetzung. Wird von wässeriger Kalilauge nicht angegriffen.

Kakodyl,

$$\begin{matrix}H_3C\\H_3C\end{matrix}\!\!>As-As<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Nach einer Methode von Bunsen[1]) erhitzt man Kaliumacetat mit Arsentrioxyd, führt das Destillat, welches im wesentlichen aus Kakodyloxyd neben wenig Kakodyl besteht, durch Quecksilberoxyd in Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO \cdot OH$ über, behandelt letztere mit konz. Salzsäure und erhält Kakodylchlorid, $(CH_3)_2AsCl$. Aus diesem wird durch Behandeln mit Zink in einer Kohlensäureatmosphäre bei 100° Kakodyl erhalten.

Nach Baeyer[2]) wird diese Methode Bunsens in folgender Weise ausgeführt: Man mischt Kaliumacetat und Arsentrioxyd zu gleichen Teilen und erhitzt etwa 3 kg des Gemisches in einer Glasretorte auf dem Sandbade, wobei man die Hitze sehr allmählich verstärkt. Die entwickelten Dämpfe werden in einem Kühlrohr kondensiert, und man kann, wenn man die Vorlage mit einem Ableitungsrohr versieht, ohne allzugroße Unannehmlichkeiten auch in einem geschlossenen Raum arbeiten.

Ausbeute ca. 30% der angewandten arsenigen Säure. Das Rohprodukt wird einmal rektifiziert und dann auf Kakodylsäure verarbeitet.

Dies geschieht nach Bunsen, indem man die Substanz mit Wasser überschichtet und mit Quecksilberoxyd versetzt. Die Reaktion findet unter starker Wärmeentwicklung statt, so daß die Flüssigkeit unter Umständen ins Kochen gerät, wenn man sie nicht von außen kühlt. Sobald das Gemisch den Geruch nach Kakodyloxyd völlig verloren und sich nach einiger Zeit geklärt hat, gießt man die wässerige Flüssigkeit vom reduzierten Quecksilber ab und fügt, um das gebildete kakodylsaure Quecksilber zu zersetzen, so lange Kakodyloxyd tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit beim Erhitzen kein Quecksilber mehr ausscheidet. Die beim Abdampfen erhaltene und in Alkohol gelöste Masse liefert schon bei der ersten Kristallisation ein fast reines Produkt. Die Überführung in die Kakodylsäure ist nahezu quantitativ.

Die Überführung in Dimethylchlorarsen geschieht nach Baeyer, indem man die Kakodylsäure mit der mehrfachen Menge rauchender Salzsäure übergießt und dann einen Überschuß von gepulvertem Quecksilberchlorid hinzufügt. Die ganze Masse erstarrt zu einem dicken Brei,

[1]) Ann. 37 (1841) 1; 42 (14); 46 (1).

[2]) Ann. 107 (1858) 261.

der noch mit so viel rauchender Salzsäure übergossen wird, daß er einigermaßen dünnflüssig wird. Nun wird destilliert, das übergehende Dimethylchlorarsen, $As(CH_3)_2Cl$, mit Kalk und Chlorcalcium behandelt und rektifiziert. (Sdp. etwas über 100°).

Die Ausbeute an Chlorid ist sehr gut.

Die Überführung in Kakodyl geschieht so, daß man Dimethylarsenchlorid in einem geschlossenen Rohr, aus dem die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, mit einem großen Überschuß von Zinkfeile auf 100° erhitzt und das Reaktionsprodukt im Kohlensäurestrom destilliert.

Alle diese Operationen müssen mit großer Vorsicht unter einem guten Abzug ausgeführt werden, da die Dämpfe der Verbindungen äußerst giftig sind.

Eigenschaften: Kakodyl ist ein widerlich riechendes Öl vom Sdp. 170°. Entzündet sich an der Luft. Wenig löslich in Wasser.

Kakodylchlorid,

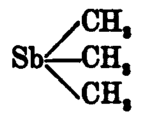
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\! > As-Cl$$

Nach W. Steinkopf und W. Mieg[1]) werden 88 g Natriumhypophosphit unter Kühlung in 300 ccm konzentrierte Salzsäure eingetragen, wobei nur teilweise Lösung eintritt. Diese Mischung wird in 2 Anteilen zu einer Lösung von 112 g Kakodylsäure in 200 ccm konz. Salzsäure gefügt, die zweite Hälfte erst, wenn die Reaktion der ersten beendet ist. Reaktion tritt von selbst unter Erwärmen ein. Die Temperatur wird durch Kühlung unter 50° gehalten. Neben Kochsalz scheidet sich das Kakodylchlorid als schwach gelb gefärbtes, schweres Öl ab. Nach dem Abtrennen im Scheidetrichter und dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es in einer Kohlendioxydatmosphäre destilliert.

Ausbeute 73 g.

Eigenschaften: Öl. Sdp. 106,5—107°.

Antimontrimethyl,



Trimethylstibin

Nach einem von H. Hibbert[2]) angegebenen Verfahren läßt man zu einer ätherischen, mit Eiskochsalzmischung gekühlten Lösung von

[1]) Ber. 53 (1920) 1016.

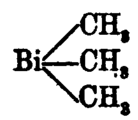
[2]) Ber. 39 (1906) 160.

Methylmagnesiumjodid (aus 6,1 g Magnesium, 35,5 g Methyljodid und 200—300 ccm absolutem Äther) eine Lösung von 18,9 g Antimonchlorid in 80—100 ccm Äther langsam zutropfen, wobei eine heftige Reaktion stattfindet. Zuerst entsteht ein gelber Niederschlag, der aber sofort wieder in Lösung geht. Nach Zusatz der ganzen Menge Antimontrichlorid hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geteilt: eine obere, ätherische, und eine untere, sehr dicke, ölige, die nach kurzer Zeit erstarrt.

Das Trimethylstibin kann nun entweder als freie Verbindung oder als Bromid $(CH_3)_3Sb, Br_2$ isoliert werden. In letzterem Falle wird der Kolbeninhalt ans einem Ölbad im Kohlensäurestrom destilliert; hierbei geht der größte Teil des Antimontrimethyls mit dem Äther über, doch wird die Destillation fortgesetzt, bis das Thermometer im Ölbad 170° zeigt. Durch Zusatz von Brom zum Destillat fällt man die Antimonverbindung als Dibromid von der Zusammensetzung $(CH_3)_3Sb, Br_2$. Will man freies Antimontrimethyl gewinnen, so fügt man zu dem durch die Grignardsche Reaktion entstandenen Substanzgemisch Eis und verdünnte Schwefelsäure, hebt die Ätherschicht ab und trocknet sie mit Chlorcalcium. Wegen der starken Neigung des Antimontrimethyls, sich zu oxydieren, ist es zweckmäßig, aus den hierbei benutzten Gefäßen die Luft durch Kohlendioxyd zu verdrängen. Durch vorsichtiges Erwärmen (Außentemperatur nicht höher als 50°) wird nun der Äther in einem Kohlendioxydstrom abdestilliert, wobei allerdings ein Teil der Antimonverbindung mit übergeht. Der Rückstand liefert dann bei fraktionierter Destillation das bei 79—80° siedende Trimethylstibin.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von zwiebelartigem Geruch, welche bei 80,6° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,523 besitzt. Nur wenig löslich in Wasser und in wässerigem Alkohol, mischbar mit absolutem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Oxydiert sich leicht an der Luft; aber nur bei größeren Mengen tritt dabei Entflammung ein.

Wismuttrimethyl,



Nach Marquardt[1]) gestaltet sich die Darstellung von Wismuttrimethyl folgendermaßen: In einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, welcher mit dreifach durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen ist, und einen Tropftrichter, einen Rückflußkühler und ein Gaszuleitungs-

[1]) Ber. 20 (1887) 1516.

rohr trägt, läßt man langsam durch den Tropftrichter eine Lösung von wasserfreiem Wismutbromid (2 Mol.) in absolutem Äther zu einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl (etwas mehr als 3 Mol.) fließen. Während dieser Operation leitet man ständig einen langsamen Strom gut getrockneten Kohlendioxyds in den Kolben. Die Flüssigkeit erwärmt sich allmählich, doch ist die Reaktion nicht so heftig, daß Kühlung des Gefäßes notwendig wäre. Nach Beendigung der Umsetzung destilliert man den Äther im Kohlensäurestrom ab und zersetzt die zurückbleibende ölige Doppelverbindung von Wismuttrimethyl und Zinkbromid in einer Wasserstoff- oder Stickstoffatmosphäre durch einen Überschuß von Natronlauge, worauf sich das Wismutalkyl am Boden des Gefässes als bewegliches, schweres Öl abscheidet. (Hat man sauerstofffreien Stickstoff zur Verfügung, so kann man natürlich diesen auch schon vorher an Stelle des Kohlendioxyds verwenden; Wasserstoff ist wegen seines Auftriebes dagegen dafür ungeeignet.)

Um das Trimethylwismut von der überstehenden Flüssigkeit leicht trennen zu können, benützt man zweckmäßig einen Kolben mit einem seitlichen Ansatzrohr, das durch einen Hahn geschlossen werden kann. Man läßt die wässerige Flüssigkeit abfließen und destilliert das Wismutalkyl unter Luftausschluß (s. unten!) in eine Vorlage, in der es zu seiner Aufbewahrung eingeschmolzen werden muß.

Die Anwendung eines geringen Überschusses an Zinkalkyl ist deshalb notwendig, weil sonst neben dem Wismutalkyl ein fester, selbstentzündlicher Körper entsteht.

Eigenschaften: Wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, die Schleimhäute stark reizenden Geruch; spez. Gew. 2,30 (bei 18°). Raucht an der Luft, entzündet sich jedoch nicht, oxydiert sich aber bei Luftzutritt rasch. Siedet im indifferenten Gasstrom unzersetzt bei 110°, explodiert jedoch heftig beim Erhitzen an der Luft. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und Petroläther. Unlöslich in Wasser; zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser und beim Aufbewahren unter demselben.

Zinkäthyl,

$$Zn\begin{matrix}\diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5\end{matrix}$$

Die Darstellung von Zinkäthyl erfolgt nach einer etwas modifizierten Vorschrift von Simonowitsch[1]) in folgender Weise:

Man bedient sich der auf Abb. 14 wiedergegebenen Apparatur. Der Kolben *A* faßt etwa $^1/_2$ Liter. Er ist mittels eines gut schließenden

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 31, 38; C.-B. 1899, I, 1066.

Gummistopfens verschlossen, der doppelt durchbohrt ist und in der einen Bohrung den Kühler *C*, in der anderen ein dünnes Glasrohr *B* trägt, welches oben zu einer kurzen Kapillare ausgezogen ist. Am anderen Ende ist der Kühler verbunden mit einem Vorstoß *D*, der in einen kleinen, mit Quecksilber gefüllten Zylinder *E* getaucht werden kann.

Man beschickt Kolben *A* mit 200 g trockenem Jodäthyl und 200 g Zinkstaub, der vorher gut durch Säure gereinigt und im Kohlensäurestrom bei 160—180° getrocknet wurde. Dann gibt man noch so viel trockene Zinkspäne zu, daß sie über das Niveau der Flüssigkeit hervorragen. Nun setzt man an die Glasröhre *B* einen trockenen, luftfreien Kohlensäure- oder Stickstoffstrom an und verdrängt die Luft vollständig

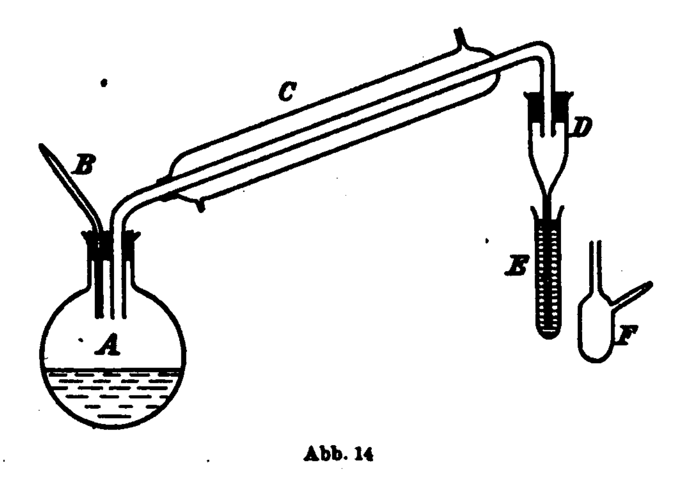


Abb. 14

aus dem Apparat. Ist das geschehen, so taucht man das Ende des Ansatzes *D* unter das Quecksilber und schmilzt die Kapillare von *B* rasch zu.

Der Kolben *A* wird nun in einem Wasserbade von 80° erwärmt. Allmählich steigert man die Temperatur auf 96°, wobei man *D* etwa 20 cm tief unter das Niveau des Quecksilbers bringt. Wenn sich im Kühler keine Tropfen von Jodäthyl mehr kondensieren, was nach $1^1/_2$—2 Stunden der Fall ist, hat die Umsetzung ihr Ende erreicht. Man schneidet nun die zugeschmolzene Kapillare von *B* wieder auf, entfernt *E*, bringt an die Stelle des letzteren das zylindrische Gefäß *F*, welches einen seitlichen, zur Kapillare ausgezogenen Ansatz besitzt, und läßt einen langsamen Kohlensäure- oder Stickstoffstrom durch den Apparat streichen. Dann kippt man den Kolben etwas, so daß der Kühler nach abwärts gerichtet ist und destilliert das vorhandene Zinkäthyl in die Vorlage *F* hinüber. Ist dies geschehen, so setzt man den Kohlensäurestrom am seitlichen Ansatz von *F* an, schmilzt den oberen

Ansatz von *F* und schließlich auch die Kapillare des seitlichen Ansatzes zu.

Ausbeute ca. 92% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 118° und vom spez. Gew. 1,182. Entzündet sich ziemlich leicht an der Luft, an der es dicke weiße Nebel bildet. Zersetzt sich mit Wasser unter stürmischer Entwicklung von Äthan. Löst sich in Äther.

Quecksilberdimethyl,

$$Hg{<}^{CH_3}_{CH_3}$$

Frankland und Duppa[1]) geben folgende Vorschrift:

10 Gewichtsteile Jodmethyl und 1 Teil Essigestar werden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 0,2proz. Natriumamalgam behandelt, wobei man den Kolben zur Förderung der Reaktion schüttelt und zur Mäßigung zeitweise in kaltes Wasser taucht. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß die Temperatur sinkt und daß sich beim Kochen einiger Tropfen der klaren Flüssigkeit, welche im Kolben bleibt, mit Salpetersäure nur noch Spuren von Jod ausscheiden.

Wenn die Menge des gebildeten Jodnatriums so beträchtlich geworden ist, daß sie die ätherartige Flüssigkeit teigig macht und auf diese Weise eine hinreichend innige Berührung mit dem Amalgam verhindert, so ist es ratsam, den Kolben in ein Wasserbad zu setzen und den flüchtigeren Teil seines Inhaltes abzudestillieren, um denselben wieder auf frisches Natriumamalgam einwirken zu lassen. Nimmt man diese Destillation erst dann vor, wenn das Produkt entschieden dick und teigig geworden ist, so wird es nicht nötig sein, sie zu wiederholen, da dann das Destillat bis zur Beendigung der Einwirkung genügend dünnflüssig bleibt.

Nach Beendigung der Operation mischt man die in dem Kolben zurückbleibende Substanz mit Wasser und destilliert aus einem Ölbade, dessen Temperatur nicht über 110° gesteigert werden braucht. Das Destillat wird, nach Abtrennung von dem begleitenden Wasser, zuerst zur Beseitigung von Essigester mit alkoholischer Kalilauge geschüttelt und dann mit Wasser gut gewaschen. Nach dem Trocknen wird es rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 93—96° und vom spez. Gew. 3,069. Fast unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol.

---

[1]) Ann. 130 (1864) 105.

Methylquecksilberjodid,

$$\mathrm{Hg}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{J}\end{matrix}$$

Man behandelt nach Frankland und Duppa[1]) eine alkoholische Lösung von Quecksilberdimethyl so lange mit Jod, als die durch dasselbe hervorgebrachte Färbung in der Flüssigkeit wieder verschwindet. Der entstandene Kristallbrei wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus heißem Methylalkohol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle werden abgepreßt und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende dünne Tafeln vom Schmp. 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

Quecksilberdiäthyl,

$$\mathrm{Hg}\!<\!\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}$$

Die Darstellung von Quecksilberdiäthyl erfolgt nach Frankland und Duppa[2]) ganz analog derjenigen von Quecksilberdimethyl unter Anwendung eines Gemisches von 10 Gewichtsteilen Jodäthyl und 1 Gewichtsteil Essigester. Da das Reaktionsprodukt teigig wird, ist auch in diesem Fall im Gang der Umsetzung ein Abdestillieren des noch nicht in Reaktion getretenen Teiles und gesonderte Weiterbehandlung des Destillates mit Natriumamalgam nötig.

Das Produkt wird mit Wasser gemischt, wobei sich das Quecksilberdiäthyl als ätherartige Flüssigkeit abtrennt. Man behandelt mit alkoholischer Kalilauge, wäscht mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 159°.

Äthan-oxyhexamercarbid,

$$\begin{matrix} & \mathrm{HOHg} & & & & \mathrm{HgOH} & \\ \mathrm{O}< & \mathrm{Hg} & >\mathrm{C}- & & -\mathrm{C}< & \mathrm{Hg} & >\mathrm{O} \\ & \mathrm{Hg} & & & & \mathrm{Hg} & \end{matrix}$$

Nach K. A. Hofmann[3]) werden 100 g gelbes Quecksilberoxyd und 20 g Ätzkali mit 200 g Alkohol (94proz.) am Rückflußkühler 36 Stunden lang im gelinden Sieden erhalten. Dann wird die graugelbe unlösliche Substanz mit Wasser und verdünnter Alkalilauge gewaschen, hierauf mit 20proz. warmer Salpetersäure das beigemengte metallische

[1]) Ann. 130 (1864) 106.
[2]) Ann. 130 (1864) 109.
[3]) Ber. 31 (1898) 1904; 33 (1900) 1330.

Quecksilber und die als Zwischenprodukt auftretende Trimercuriessigsäure in Lösung gebracht. Es hinterbleibt das Nitrat von der Formel $C_2Hg_6O_2(NO_3)_2$. Ist dieses von beigemengten harzigen Stoffen noch bräunlich gefärbt, so extrahiert man nochmals mit warmer 10proz. Natronlauge, dann wieder mit 20proz. Salpetersäure, bis das Nitrat rein weiß ist. Beim Erwärmen mit Natronlauge geht das Nitrat in die (gelbe) Base über.

Ausbeute 56—58 g reine Base.

Eigenschaften: Zitronengelbes Pulver, das gegen Stoß und Schlag wenig empfindlich ist, dagegen beim Erhitzen auf etwa 230° äußerst heftig explodiert. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

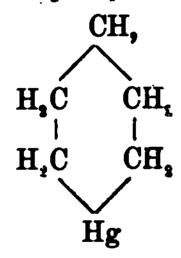
Mercuri-monochloracetylid,

$$Hg<\begin{matrix}C:C\cdot Cl\\C:C\cdot Cl\end{matrix}$$

Die Darstellung von Mercurichloracetylid geschieht nach K. A. Hofmann und Kirmreuther[1]) in folgender Weise: Man schüttelt Dichloräthylen mit einer Lösung von 50 g Quecksilbercyanid und 23 g Ätzkali in 200 ccm Wasser so lange, bis der weiße, zähe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Man wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser, trocknet es und extrahiert es im Soxhletapparat mit heißem Chloroform. Aus der Chloroformlösung scheidet sich die Quecksilberverbindung kristallisiert aus.

Eigenschaften: Dünne, stark doppelbrechende Tafeln von quadratischem Umriß. Verpufft bei 195°. Entwickelt mit Cyankaliumlösung selbstentzündliches Monochloracetylen.

Quecksilbercyclopentamethylen,



Quecksilbercyclopentamethylen kann nach Hilpert und Grüttner[2]) in folgender Weise erhalten werden:

30 g 1,5-Dibrompropan, 100 g Benzol, 3 g Essigester und 900 g 1proz. Natriumamalgam (150% der berechneten Menge) werden in einer

[1]) Ber. 42 (1909) 4234.

[2]) Ber. 47 (1914) 189.

Druckflasche 20 Stunden bei 75° geschüttelt. Beim Öffnen der erkalteten Flasche ist kein Druck wahrzunehmen. Die durch ausgeschiedenes Natriumbromid dickflüssige Benzollösung wird in einem Scheidetrichter mit 200 g kaltem Wasser dekantiert, das zurückbleibende Amalgam einmal mit 50 g Benzol, dann mit 50 g Benzol und 50 g Wasser durchgeschüttelt, worauf man die Lösungen sämtlich im Scheidetrichter vereinigt. Die durch kräftiges Durchschütteln im Scheidetrichter vom Bromnatrium befreite Benzollösung wird filtriert, über Chlorcalcium getrocknet, das Benzol erst auf dem Wasserbade, zuletzt im Vakuum bei 60° verjagt und das zurückbleibende Öl zur Entfernung quecksilberfreier Produkte mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols zweimal ausgeschüttelt. Das schwach gelbliche Öl wird abgetrennt, 3 Stunden im Vakuum bei 65° erhalten und über Nacht im Vakuum über Phosphorpentoxyd in den Eisschrank gestellt. Hier erstarrt es zu einer wachsähnlichen, reichlich mit Kristallen durchsetzten Masse.

Gesamtausbeute 23 g.

Die Masse wird in 4 Portionen mit je 5 g Petroläther angerieben, wobei die öligen und gefärbten Bestandteile sogleich in Lösung gehen und ein schwach gelbliches feines Pulver zurückbleibt. Dieses wird abgesaugt, auf der Nutsche mit Petroläther und absolutem Äther gewaschen, dann im Kölbchen mit 40 g absolutem Äther sehr gründlich durchgeschüttelt, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 6,5 g. Die Substanz stellt polymeres Quecksilbercyclopentamethylen dar; über die weitere Verarbeitung siehe unten.

Die vereinigten ätherischen und petrolätherischen Auszüge scheiden beim freiwilligen Verdunsten neben erheblichen Mengen gefärbten Öles einen weißen, grob kristallinischen Körper aus, der vom Öl befreit, mit wenig Petroläther angerieben, abgesaugt und auf Ton im Vakuum über Phosphorpentoxyd neben einer Schale Paraffin getrocknet wird. Ausbeute 2,5 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Ligroin (Sdp. 80°) um, wäscht zweimal mit sehr wenig eiskaltem, absolutem Äther und trocknet im Vakuum über Pentoxyd bei 65°. Die Substanz ist dann reines Quecksilbercyclopentamethylen.

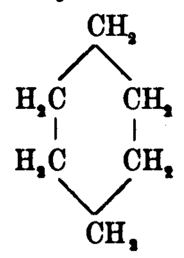
Die polymere Substanz (s. oben) kann in folgender Weise gereinigt werden: Man löst in der 5fachen Menge Benzol bei 35°, filtriert, überschichtet mit dem doppelten Volumen Äther von 35° und stellt in Eis. Etwa verdunsteter Äther wird ersetzt. Nach einigen Stunden hat sich die Hauptmenge der Substanz als feines, fast weißes Pulver abgeschieden, das abgesaugt, zweimal mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Ausbeute 5 g.

Eigenschaften: Quecksilbercyclopentamethylen bildet harte, schneeweiße Kristalle (Rhomboeder oder Domen des rhombischen Systems) vom Schmp. 120°. Leicht löslich in kaltem Äther, Petroläther und Benzol; schwer löslich in Wasser. Alkohol verwandelt in eine Schmiere, ohne erheblich zu lösen.

Die polymere Substanz bildet glasklare Kügelchen. Schmp. 41°. Bei 124° schäumt die Schmelze plötzlich auf. Nahezu unlöslich in kaltem Äther und Petroläther, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Absoluter Alkohol verwandelt in eine Schmiere, ohne merklich zu lösen.

Hexahydrobenzol,



Cyclohexamethylen, Cyclohexan

I. Katalytische Hydrierung mittels Nickel als Katalysator

Hexahydrobenzol läßt sich durch katalytische Hydrierung von Benzol mit Wasserstoff nach der Sabatiersehen Methode erhalten. Henle[1]) gibt folgende Ausführungsform des Verfahrens an:

Das als Katalysator dienende Nickel wird folgendermaßen erhalten: Man zerschlägt einen Tonteller in erbsengroße Stückchen, siebt dieselben vom Staub ab, überdeckt sie in einer flachen Schale mit konz. Nickelnitratlösung und dampft unter zeitweiligem Rühren auf dem Wasserbade zur Trockene. Die Tonsplitter müssen intensiv gefärbt sein (feucht grün, trocken gelbbraun). Zuletzt erhitzt man in einem Nickeltiegel gelinde über freier Flamme, bis keine Stickoxyde mehr entweichen.

Die so präparierten Stückchen füllt man in ein 1 m langes, schwer schmelzbares Rohr von ca. 2 cm Durchmesser und klemmt sie etwa 10 cm von jedem Ende durch Marmorsplitter fest.

Man verdrängt erst die Luft vollständig durch reinen Wasserstoff (s. unten) und erhitzt dann im lebhaften Wasserstoffstrom in einem schräg gestellten Verbrennungsofen oder, weit besser, im elektrischen Widerstandsofen mehrere Stunden auf 500° (Stickstoffthermometer!),

[1]) Henle, Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

bis sich im Vorstoß kein Wasser mehr kondensiert. Das graue Nickeloxyd ist dann zu tiefschwarzem Nickel reduziert. Ein Flüssigkeitsverschluß mit konzentrierter Schwefelsäure (s. Abbildung) verhindert die Diffusion. Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten. Nur frisch reduziertes und dann vor Luft geschütztes Nickel ist wirksam.

Für die Reduktion dient der abgebildete Apparat. Der im Kippschen Apparat aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff passiert erst konz. Kaliumpermanganatlösung (2), dann

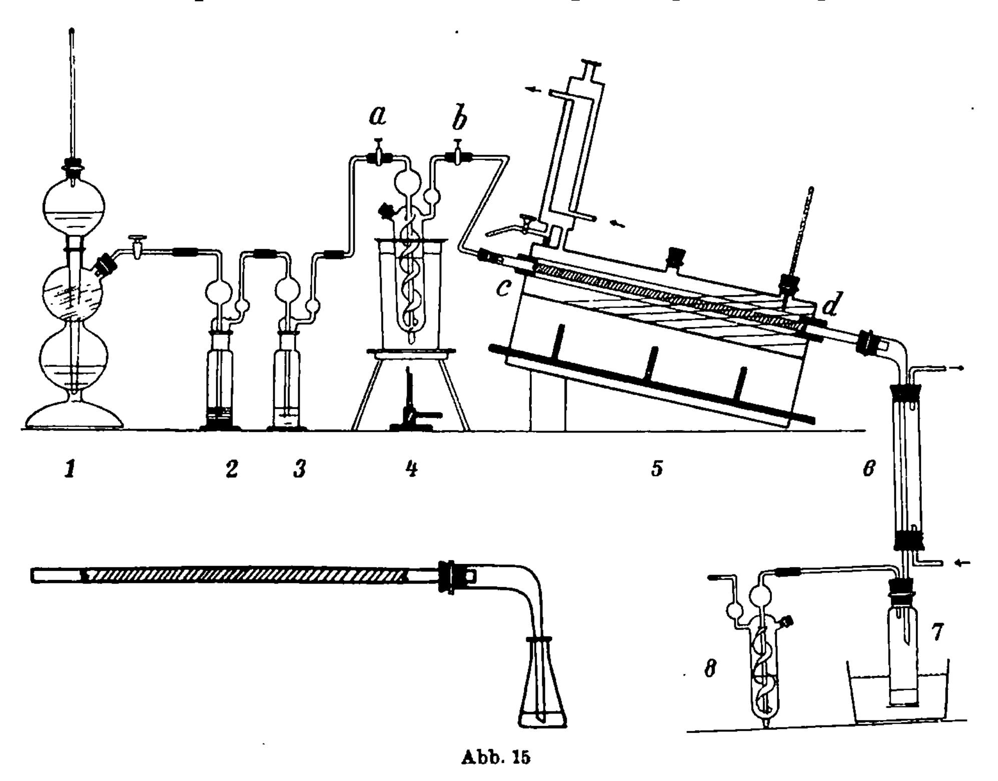


Abb. 15

konz. Schwefelsäure (3), hierauf Benzol (50 g), am besten in einer Spiralwaschflasche (4). Ein Becherglas dient als Wasserbad. *a* und *b* sind Klemmschrauben. Das Rohr mit der Nickelfüllung liegt in einem schräg gestellten Ofen (5), am besten in einem Volhardschen Petroleumofen[1]), der auf 195° eingestellt ist. *c* und *d* sind Korkringe. Das Reduktionsrohr mündet in einen absteigenden kleinen Wasserkühler (6) — in der Skizze aus einem verlängerten Vorstoß, einem weiten Glasrohr und zwei doppelt durchbohrten Stopfen zusammengesetzt. Das Kühlrohr endigt wenige Zentimeter unter dem Stopfen der halb in Eiswasser getauchten Vorlage (7). Die vom Wasserstoff mitgerissenen Dämpfe werden durch eisgekühlten Alkohol in einer Spiralwaschflasche (8) absorbiert.

---

[1]) Ann. **284** (1895) 235.

Der Wasserstoffstrom soll während der Operation lebhaft, aber nicht zu heftig sein, so daß man die Blasen noch zählen kann. Nachdem alle Luft verdrängt ist, erhitzt man den schon vorher auf 195° eingestellten Ofen und erwärmt das Benzol auf 30°. Nach 6—8 Stunden haben sich 30—40 g Hexahydrobenzol in den Vorlagen angesammelt. und zwar 90—95% vom Gewicht des verdunsteten Benzols. Sollten sich die Glasröhren durch Kristalle von Hexahydrobenzol verstopfen, so stellt man die Gefäße vorübergehend in lauwarmes Wasser statt in Eis.

Aus der alkoholischen Lösung lassen sich einige Gramm Hexahydrobenzol mit Wasser fällen. Man trennt im Scheidetrichter, fügt die Hauptmenge aus der ersten Vorlage zu und schüttelt mit etwa dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure von ca. 10—14% Anhydridgehalt einige Stunden auf der Schüttelmaschine zur Entfernung etwa beigemengten Benzols. Dann gießt man in viel Wasser, hebt das Hexahydrobenzol im Scheidetrichter ab, trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium und destilliert ab. Sdp. 81°. Völlig reines Hexahydrobenzol erstarrt beim Eintauchen in Eiswasser.

Ausbeute 70—80% des verbrauchten Benzols.

II. Katalytische Hydrierung mittels Platinoxyd-Platin als Katalysator

Für die im folgenden zu besprechende katalytische Hydrierung von Benzol bei Zimmertemperatur sind besonders drei Punkte wesentlich[1]):

1. Absolute Reinheit des Benzols;
2. Richtige Bereitung des Katalysators;
3. Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel.

Die der Reinigung des Benzols dienende Vorbehandlung besteht darin, daß man völlig thiophenfreies Benzol drei Stunden über Natriummetall am Rückflußkühler erhitzt und dann destilliert. Nur der ganz konstant übergehende Teil des Destillates wird für die Hydrierung verwendet.

Der zwecks Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe am besten bewährte Katalysator ist ein Präparat von Platinoxyd, das in folgender Weise hergestellt wird: Man löst 3,5 g reinste Platinchloridchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser und fügt 35 g analysenreines Natriumnitrat hinzu. Die Mischung wird in einem Porzellantiegel über einem klein gestellten Bunsenbrenner zur Trockne eingedampft, wobei fortgesetzt mit einem Glasstab umgerührt werden muß. Ist die Substanz trocken, so steigert man ihre Temperatur im Lauf von 10 Minuten auf

[1]) R. Adams und Shriner, J. Americ. Chem. Soc. **45** (1923) 2171; R. Adams und J. R. Marshall, ebenda **50** (1928) 1972; Organic Syntheses, Collect. Vol. I (1932) 452.

350—375°. Die Masse schmilzt dabei zusammen und entwickelt Stickoxyde; braunes Platinoxyd scheidet sich aus. Tritt Schäumen auf, so muß lebhafter gerührt und eine zweite Flamme gegen den oberen Teil des Gefäßes gerichtet werden. Nach etwa 15 Minuten geht die Gasentwicklung stark zurück. Man erhitzt nun auf etwa 500—550°, eine Temperatur, die man mit einem guten, auf höchste Wirksamkeit eingestellten Bunsenbrenner erreicht. (Zu hohe Temperatur — 600° und mehr —, zu welcher z. B. die Anwendung eines Meker-Brenners leicht führt, erzeugt ein weniger wirksames Präparat. Bei zu niedriger Temperatur oder zu kurzem Erhitzen entsteht ein Präparat, das sich in Wasser kolloid verteilt, so daß es nicht ausgewaschen werden kann; s. unten. Nur bei schlechtem Gasdruck benütze man einen Meker-Brenner.) Bei 500—550° hält man die Schmelze eine halbe Stunde lang. Dann läßt man den Tiegel erkalten und behandelt den Inhalt mit 50 ccm Wasser, um das Alkalisalz in Lösung zu bringen. Die vorhandene braune Ausscheidung (runde Körnchen) von Platinoxyd sinkt zu Boden; sie wird durch ein- oder zweimaliges Dekantieren mit Wasser ausgezogen, dann auf ein gehärtetes Filter gebracht und so lange gewaschen, bis sie von Nitrat und Nitrit praktisch frei ist. War die Schmelztemperatur nicht hoch genug, oder wurde zu kurz erhitzt, so wird die Substanz beim Auswaschen kolloidal. Man beendet diesfalls das Auswaschen, sobald das Kolloid sich zu bilden beginnt; kleine Mengen Salz beeinflussen die Wirksamkeit des Katalysators nicht. Das Platinoxyd ($PtO_2 \cdot H_2O$) wird im Exsikkator getrocknet. Ausbeute 1.5—1.65 g.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel für den aromatischen Kohlenwasserstoff eignet sich Eisessig weitaus am besten. Man kann zwar auch Essigester oder Äthylalkohol anwenden; doch verläuft dann die Hydrierung viel träger.

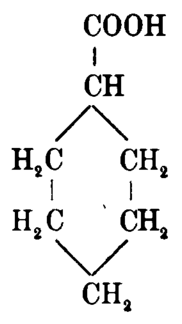
Die Hydrierung selbst geschieht nun in folgender Weise: Man bringt in eine „Schüttelente", die mit Gaszuleitungsrohr und Gasableitungsrohr (beide durch Glasstopfen verschließbar) versehen ist, 50 ccm Eisessig, 20 ccm Benzol und 0,2 g Platinkatalysator und verdrängt aus dem Gefäß die Luft durch Wasserstoff. Dann wird das Gasableitungsrohr geschlossen und das Gefäß auf einer Schüttelvorrichtung bei unbehindertem Wasserstoffzutritt so lange geschüttelt, bis kein Wasserstoff mehr verbraucht wird. Sehr zweckmäßig ist die Zwischenschaltung einer Bunteschen Gasbürette mit Dreiwegehahn zwischen das Reaktionsgefäß und die Wasserstoffquelle (Wasserstoff-Kipp oder Stahlcylinder, gefüllt mit reinem Wasserstoff und versehen mit gut funktionierendem Reduktionsventil). Eine solche Bürette ermöglicht die genaue Beobachtung der Größe und Geschwindigkeit des Wasserstoffverbrauchs durch die Hydrierung.

Ist die Wasserstoffaufnahme beendet, so schließt man den Gaszuleitungshahn, verdrängt das im Hydrierungsgefäß noch vorhandene Wasserstoffgas mittels Kohlendioxyd und filtriert die Flüssigkeit vom Platinkatalysator ab. (Die vorausgehende Beseitigung des Wasserstoffs ist nötig, um Selbstentzündung an der Luft durch das Platin zu vermeiden!) Das Hexahydrobenzol wird nun vom Eisessig abdestilliert, das Destillat zur Beseitigung gleichzeitig übergegangenen Eisessigs mit Wasser gewaschen und nun zur Entfernung von etwa noch vorhandenen Benzols mehrmals bei 0—5° mit einer Mischung von 10 ccm konz. Salpetersäure und 25 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt. Nach jeder solchen Behandlung wird mit Wasser gewaschen. Färbt sich die Säuremischung nicht mehr gelb, so ist das Hexahydrobenzol benzolfrei. Die Flüssigkeit wird nun mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Ausbeute ist bei genauer Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen fast quantitativ.

Als Katalysator wirkt bei solchen Hydrierungen natürlich nicht das Platinoxyd selbst, sondern das aus ihm und dem Wasserstoff entstehende elementare Platin. Zu Beginn des Hydrierungsvorganges wird diese Verwandlung deutlich merkbar, indem der zunächst körnige Katalysator seine Farbe von braun nach schwarz ändert und rasch sehr feine Verteilung annimmt.

Eigenschaften: Farblose, nach Chloroform und Rosenöl riechende Flüssigkeit vom Sdp. 81°. Erstarrt bei Kühlung mit Eis und schmilzt dann bei 6,5°. Spez. Gew. 0,7808 bei 18,7°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

Hexahydrobenzoesäure,



Cyclohexancarbonsäure

Hexahydrobenzoesäure läßt sich durch Verseifen ihres Methyl- oder Äthylesters gewinnen, die beide durch Hydrierung der entsprechenden Benzoesäureester nach Sabatier (s. das folgende Präparat) präparativ gut zugänglich sind.

Man kann Hexahydrobenzoesäure auch nach der allgemeinen Arbeitsmethode von Grignard darstellen, indem man Cyclohexylchlorid in Äther mit Magnesium in Cyclohexylmagnesiumchlorid verwandelt und dessen Lösung in der Kälte mit Kohlendioxyd behandelt[1]).

Eigenschaften: Unangenehm wie Buttersäure riechende Kristalle vom Schmp. 31°. Sdp. 232°. Zerfließlich an feuchter Luft. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Benzin.

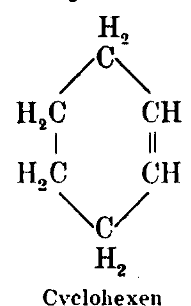
Hexahydrobenzoesäuremethylester und -äthylester, $C_6H_{11} \cdot COOH$

Die beiden Ester werden nach Sabatier und Murat[2]) erhalten durch Hydrierung der entsprechenden Benzoesäureester mittels Wasserstoff unter Anwendung von Nickel als Katalysator.

Man bedient sich der für die Darstellung des Hexahydrobenzols (s. dort) angegebenen Apparatur, bringt aber das Wasser im Becherglas, durch welches die zu hydrierenden Flüssigkeiten erwärmt und vergast werden, zum Sieden. Die Temperatur des Nickels muß genau auf 180° gehalten werden, da bei höherer Temperatur das Nickel bald wirkungslos wird. Das Kondensat wird durch Rektifizieren gereinigt.

Eigenschaften: Der Methylester ist eine bei 183°, der Äthylester eine bei 196° siedende Flüssigkeit.

Tetrahydrobenzol,



Cyclohexen

Tetrahydrobenzol wird nach Markownikoff[3]) aus Cyclohexylchlorid durch Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten. Man mischt das Chlorid mit überschüssiger heißgesättigter alkoholischer Kalilauge, wobei sofort Reaktion eintritt. Nach 3stündigem Kochen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade wird der Alkohol abdestilliert, bis das Destillat mit Wasser keine Fällung mehr gibt. Nun wird das Übergegangene mit Wasser versetzt, der ausgeschiedene Kohlenwasser-

[1]) H. Gilman und A. Zoellner, J. Americ. Chem. Soc. **53** (1931) 1947.

[2]) Compt. rend. **154** (1912) 922.

[3]) Ann. **302** (1898) 27.

stoff nochmals mit einer kleinen Menge Wasser durchgewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet, mit Natriumpulver gekocht und destilliert. Das Tetrahydrobenzol geht bei 82—84° über.

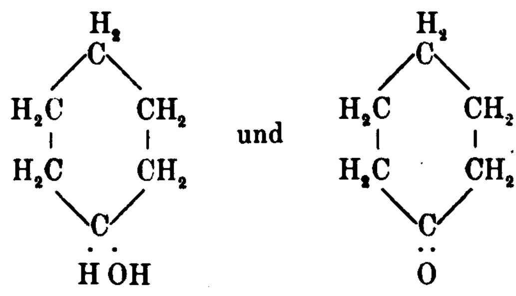
Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 82—84° und dem spez. Gew. 0.7995 bei 20°.

Cyclohexylchlorid, $C_6H_{11}Cl$

Man leitet nach Sabatier und Mailhe[1]) unter Kühlung auf 0° in Hexahydrobenzol etwas mehr als die berechnete Menge Chlor, wobei anfangs eine sehr energische Reaktion eintritt. Das Chlorierungsprodukt, welches neben dem Monochlorid noch unverändertes Hexahydrobenzol und außerdem höher chlorierte Kohlenwasserstoffe enthält, wird fraktioniert destilliert, wobei das Monochlor-cyclohexan unter 749 mm Druck bei 141.6—142,6° übergeht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 749 mm Druck siedet und bei 0° das spez. Gew. 1,0161 besitzt.

Cyclohexanol und Cyclohexanon,



Zur Darstellung von Cyclohexanol und Cyclohexanon reduziert man Phenol katalytisch nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens (s. Seite 350).

Wenn man eine Mischung von Phenoldampf und Wasserstoff über das poröse Nickel, das auf 215—230° erhitzt ist, leitet, so erhält man, wie die genannten Autoren feststellen[2]), ein Gemisch von Cyclohexanol und Cyclohexanon, welch letzteres durch den dehydrierenden Einfluss des Nickels entsteht. Ausserdem enthält das Rohprodukt noch geringe Mengen Phenol, welches sich der Umwandlung entzogen hat. Durch Destillation, bei der man den zwischen 155 und 165° übergehenden Teil auffängt, wird zunächst das Phenol entfernt.

Je nachdem ob man nun Cyclohexanol oder Cyclohexanon zu erhalten wünscht, unterwirft man die Flüssigkeit einer verschiedenen Behandlung.

---

[1]) Compt. rend. **137** (1903) 240.

[2]) Compt. rend. **137** (1903) 240.

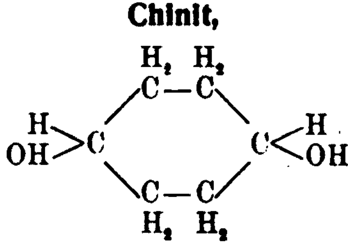
Um Cyclohexanol zu erhalten, leitet man ein Gemisch der Dämpfe der Flüssigkeit mit überschüssigem Wasserstoff über reduziertes Nickel, das auf 140—150° gehalten wird. Unter diesen Umständen verwandelt sich das Keton, ohne irgendwelche Nebenprodukte zu bilden, in den Alkohol. Das erhaltene Kondensat ist fast reines Cyclohexanol, das in kaltem Wasser fest wird und leicht durch Kristallisation gereinigt werden kann.

Zur Darstellung von Cyclohexanon lässt man die Dämpfe des Flüssigkeitsgemisches, ohne sie mit Wasserstoff zu mischen, über reduziertes Kupfer streichen, das auf 330° erhitzt ist. Das Keton wird dabei nicht verändert, während sich der Alkohol unter Entwicklung von Wasserstoff in Keton verwandelt. Man erhält so ein nahezu reines Cyclohexanon, das, um ganz rein zu werden, nur ein einziges Mal rektifiziert zu werden braucht.

Eigenschaften: Cyclohexanol kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 16—17° schmelzen, und siedet bei 160—161°. Es riecht nach Fuselöl. Es löst sich in 28 Vol. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Cyclohexanon ist eine farblose Flüssigkeit, welche wie Aceton und schwach wie Campher riecht. Es siedet bei 155,5° (korr.). In Wasser ist es leicht löslich.

Chinit,



Cyclohexandiol-1,4: Hexahydro-hydrochinon

Die Darstellung von Chinit aus Hydrochinon gelingt leicht nach dem Verfahren von Sabatier und Senderens[1]).

Man bringt in einem Nickelschiffchen Hydrochinon in eine Röhre mit reduziertem Nickel (s. unter Hexahydrobenzol), leitet einen lebhaften Wasserstoffstrom durch dieselbe und erhitzt auf ungefähr 130°. Das Kondensat, welches die Röhre passiert hat, bildet eine kristallinische Kruste von reinem cis-Chinit (Schmp. 102°).

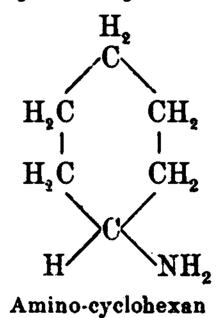
Erhitzt man unter sonst gleichen Verhältnissen das Nickel auf 160—170°, so erhält man eine Flüssigkeit, welche beim Kühlen eine kleine Menge von trans-Chinit kristallisiert ausscheidet. Die Mutterlauge ist ein Gemisch von Cyclohexanol, Phenol, cis-Chinit und anderem.

[1]) Compt. rend. **146** (1908) 1194.

Eigenschaften: cis-Chinit ist kristallinisch und schmilzt bei 102°. Es siedet nnzersetzt und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther und Chloroform.

trans-Chinit schmilzt bei 139°. Sonst gleicht es der cis-Form.

Cyclohexylamin,



Amino-cyclohexan

I. Darstellung aus Anilin mittels Nickel

Die einfachste Methode der Darstellung von Cyclohexylamin ist die der Hydrierung von Anilin nach der Methode von Sabatier und Senderens[1]).

Man leitet Anilindämpfe zusammen mit überschüssigem Wasserstoff über reduziertes Nickel, welches auf 190° erhitzt ist (über die Apparatur siehe unter Hexahydrobenzol). Unter gleichzeitiger Entwicklung von Ammoniak findet Reduktion statt. Das flüssige Kondensat besteht (neben ein wenig Anilin, Sdp. 184°) aus Cyclohexylamin (Sdp. 134°), Dicyclohexylamin (250°) und Cyclohexylanilin (275°). Durch fraktionierte Destillation im Vakuum läßt sich das bei weitem am niedrigsten siedende Cyclohexylamin ohne Schwierigkeit isolieren.

II. Darstellung aus Anilin mittels einer kolloiden Platinlösung

Nach Skita[2]) wird Anilin mittels einer kolloiden Platinlösung auf folgende Weise zum Cyclohexylamin reduziert:

30 ccm einer 10proz. Lösung von H_2PtCl_6, vermischt mit 75 ccm einer 2proz. Lösung von Gummi arabicum, werden mit 15 ccm einer kolloiden Platinlösung versetzt, die man dadurch gewonnen hat, daß man stark verdünnte, ebenfalls mit Gummi arabicum vermischte Platinlösung mit einigen Tropfen Natronlauge und Formalin reduziert. Diese „Impflösung" soll in 1 ccm nur etwa 0,003 g Platin enthalten. Nach $^1/_2$stündigem Schütteln mit Wasserstoff unter 1 Atm. Druck ist das Platin-

[1]) Compt. rend. 138 (1904) 457.

[2]) Ber. 52 (1919) 1525.

chlorid vollständig reduziert und eine Lösung entstanden, die 1,5 g kolloidales Platin enthält. Inzwischen wird eine Lösung bereitet, bestehend aus 0,09 Mol. (= 8,37 g) Anilin (Anilin puriss., Merck-Darmstadt), 110 ccm Eisessig und 10 ccm Salzsäure (36%), und diese zur kolloiden Platinlösung hinzugefügt. Das Reaktionsgemenge wird dann in ein starkes Schüttelgefäß gebracht, die Luft durch Evacuieren entfernt und nun bei einer Temperatur von 21° unter 3 Atm. Überdruck mit Wasserstoff die Hydrierung vorgenommen. Die theoretisch erforderliche Menge Wasserstoff (6,68 Liter) wird, wenn alle Vorbereitungen richtig getroffen waren, in etwa $2^1/_2$ Stunden absorbiert. Der größte Teil des Eisessigs wird dann im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht, die basisch reagierende Flüssigkeit mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit festem, pulverförmigem Natriumhydroxyd und dem Verdampfen des Äthers destilliert. Es werden so 8 g Cyclohexylamin erhalten.

Ausbeute nahezu quantitativ. Bei nicht genauem Einhalten der angegebenen Arbeitsbedingungen entsteht als Nebenprodukt in wechselnden Mengen auch Dicyclohexylamin.

Eigenschaften: Farblose, schwach ammoniakalisch, ähnlich Coniin riechende Flüssigkeit, welche unter Atmosphärendruck bei 134° (korr.) siedet. Spez. Gew. 0,87 bei 0°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an unter Bildung eines gut kristallisierten, sehr leicht löslichen Karbonates.

p-Diketo-cyclohexamethylen,

$$OC\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix}CO$$

Cyclohexandion-1,4

Zur Darstellung von Diketocyclohexamethylen wird nach Baeyer[1]) folgendermaßen verfahren:

Je 100 g Succinylobernsteinsäureester (s. Seite 361) werden in 420 ccm konz. Schwefelsäure unter Abkühlen gelöst und auf 1450 g zerstoßenes Eis gegossen. Nach Zusatz von 40 ccm Alkohol wird diese Masse in einem bis zur Hälfte gefüllten und schräg gestellten Rundkolben am Rückflußkühler so lange gekocht, bis alles unter Kohlensäureentwicklung gelöst ist, wozu etwa 16 Stunden erforderlich sind. Nach dem Abdestillieren des Alkohols neutralisiert man in der Kälte annähernd mit calcinierter Soda unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses, der sich durch Braunfärbung zu erkennen gibt und durch

[1]) Ann. **278** (1894) 91.

Zusatz von verdünnter Schwefelsäure sofort entfernt werden muß. Das gebildete Natriumsulfat läßt man ausfrieren, trennt durch Filtration und gutes Auswaschen und sättigt das Filtrat vollständig mit Ammonsulfat. Das Keton scheidet sich dabei zum Teil aus und wird durch 30maliges Extrahieren mit Äther oder (besser) fünf- bis sechsmaliges Ausschütteln mit Chloroform und Verdampfen des Lösungsmittels erhalten. Es wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 35 g, d. i. etwa 80% der theoretischen.

Eigenschaften: Glänzende, flache Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 78°. Sublimiert bereits bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft braun.

Dihydroresorcin,

```
     CH2—CO                    CH2—CO
    /      \                  /      \
 CH2        CH      bzw.   CH2        CH2
    \      //                 \      /
     CH2—C—OH                  CH2—CO
```

1,3-Diketo-cyclohexamethylen

Die Darstellung von Dihydroresorcin kann nach folgender Vorschrift von Merling[1]) erfolgen:

In die siedende Lösung von 100 g Resorcin in 1 Liter Wasser, die sich in einem 4 Liter fassenden, mit Rückflußkühler verbundenen starkwandigen Kolben befindet, werden unter Einleiten von Kohlensäure im Verlaufe von etwa einer Stunde 5 kg 2proz. Natriumamalgam eingetragen. Man verdünnt die Lösung nach je 4 Stunden mit 100 ccm siedendem Wasser und unterbricht das Sieden, sobald das Amalgam verbraucht ist, was nach etwa 20 Stunden der Fall ist. Man kühlt jetzt ab und fährt mit dem Einleiten der Kohlensäure bis zum Beginn der Abscheidung von Natriumbikarbonat fort. Nach gut geleiteter Operation ist die Lösung klar und farblos. Sie enthält im wesentlichen Dihydroresorcin und freies, unverändertes Resorcin. Letzteres wird der Lösung durch sechsmaliges Ausschütteln mit je 1 Liter Äther entzogen; es bleibt nach dem Abdunsten des Äthers als gelblicher, nach längerem Stehen Kristalle abscheidender Sirup (15 bis 20 g) zurück. Die vom Resorcin befreite alkalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure (200 ccm Schwefelsäure, 200 ccm Wasser) angesäuert, von ein wenig sich ausscheidender flockiger Substanz abfiltriert und zur Entfernung einer geringen Menge nicht kristallisierenden Produkts zunächst mit

1) Ann. 278 (1894) 28.

300 ccm. sodann, behufs Gewinnung des Dihydroresorcins, zehnmal mit je 1 Liter Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben 60—70 g rohes Dihydroresorcin als gelblicher Sirup zurück, der beim Erkalten langsam zum Kristallbrei erstarrt. Nach mehrtägigem Stehen werden die Kristalle von der sirupösen Mutterlauge durch Absaugen getrennt und mit wasserfreiem Äther gewaschen. Man erhält sie so vollkommen rein und farblos. Aus der Mutterlauge läßt sich durch langsames Eindunsten eine zweite, in gleicher Weise zu reinigende Kristallisation gewinnen. Die Ausbeute an reinem Dihydroresorcin aus 100 g Resorcin beträgt 35 bis 40 g, doch enthalten die sirupösen Mutterlaugen noch beträchtliche Mengen der Dihydroverbindung.

Der Verlauf der Hydrierung hängt wesentlich von der Reinheit des zur Bereitung des Amalgames dienenden Quecksilbers ab. Dasselbe muß in bekannter Weise von fremden Metallen tunlichst befreit werden. Auch ist es erforderlich, die Hydrierung ohne Unterbrechung zu Ende zu führen. Werden diese Vorsichtsmaßregeln außer acht gelassen, so resultiert eine gelbe bis braune Lösung, die viel Harz enthält und auch beim Ansäuern mit Schwefelsäure einen harzigen Niederschlag gibt, während die Ausbeute an Dihydroresorcin weit hinter der oben angegebenen zurückbleibt.

Eigenschaften: Glänzende Prismen (aus Benzol), die bei 104—106° unter geringer Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und siedendem Benzol, schwer in absolutem Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer. Ferrichlorid erzeugt eine intensiv violettrote Färbung.

Succinylobernsteinsäure-äthylester,

```
              O                                         OH
              C                                         C
           ╱     ╲                                   ╱╱    ╲
C2H5O2C · HC      CH2                    C2H5O2C · C        CH2
          |        |          oder                 |         |
         H2C      CH · CO2C2H5                    H2C        C · CO2C2H5
           ╲     ╱                                   ╲     ╱╱
              C                                         C
              O                                         OH
```

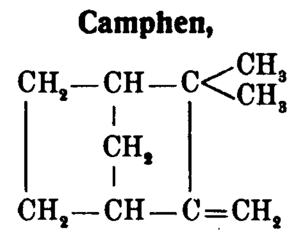
Succinylobernsteinsäureester wird mit guter Ausbeute nach folgender Vorschrift von A. Uspenski und J. Turin[1]) erhalten: Man trägt in ein Gemisch von 100 g Bernsteinsäurediäthylester und 4 ccm absolutem Alkohol 27 g Natrium ein, setzt einen Rückflußkühler auf das Gefäß und leitet nötigenfalls die Reaktion durch kurzes Erwärmen auf

[1]) J. Russ. phys.-chem. Ges. 51 (1919) 263; C.-B. 1923 III 754.

60° ein. Wird die erste Einwirkung allzu heftig, so mildert man sie durch Kühlen. Dann hält man die Temperatur des Kolbens 5 Stunden auf 60°, weiterhin 2 Stunden auf 100° und schließlich 25 auf 110°. Das dann entstandene Produkt wird, um etwa noch vorhandene kleine Mengen Natriummetall zu beseitigen, bei Zimmertemperatur mit etwas Alkohol versetzt. Ist kein Natrium mehr vorhanden, so zerlegt man die Natriumverbindung mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure. Der abgeschiedene Succinylobernsteinsäureester wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute ca. 80% der theoretischen.

Eigenschaften: Flache Nadeln oder hellgrüne, trikline Kristalle mit bläulicher Fluoreszenz, die bei 126—127° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem; löslich in Alkohol und in absolutem Äther. Die alkoholische Lösung fluoresziert intensiv blau und wird durch Eisenchloridlösung tief kirschrot gefärbt. Die Kristalle des Esters färben sich beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge intensiv orangerot; in mehr Natronlauge löst sich der Ester mit gelber Farbe.

Camphen,



Die Darstellung von Camphen erfolgt nach Wallach[1]) am einfachsten in folgender Weise:

Man erwärmt reines und ganz trockenes Bornylchlorid (s. dort) mit der gleichen Gewichtsmenge Anilin schwach in einem Kolben. Es löst sich dabei zunächst das Chlorid klar auf. Erhitzt man dann weiter bis nahezu zum Siedepunkt des Anilins, so erfolgt plötzlich unter Aufwallen der Flüssigkeit die Ausscheidung von Anilinchlorhydrat, und die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet. Man schüttelt nun die etwas abgekühlte Masse zur Entfernung des überschüssigen Anilins mit verdünnter Salzsäure durch und destilliert das nach dem vollständigen Erkalten der Flüssigkeit in klumpigen Massen sich abscheidende Camphen direkt mit Wasserdampf ab. Das Camphen geht dabei sehr leicht als wasserhelle Flüssigkeit über, die alsbald zu einer paraffinartigen Masse erstarrt und leicht vom anhaftenden Wasser getrennt werden kann. Man schmilzt das abgepreßte Camphen dann noch einmal, trocknet den geschmolzenen Kohlenwasserstoff vollständig durch Digestion mit

[1]) Ann. **230** (1885) 233; s. auch Ber. **53** (1920) 1815.

Ätzkali und rektifiziert ihn, wobei die Hauptmenge bei 160—161° übergeht.

Eigenschaften: Paraffinartige Masse vom Schmp. 48—49° und vom Sdp. 161°. In Alkohol verhältnismäßig schwer löslich. Die Camphendämpfe sind sehr leicht entzündlich und verbrennen mit stark rußender Flamme.

Terpinhydrat,

$$\begin{matrix} H_3C \\ HO \end{matrix} > C \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2-CH_2 \diagup \end{matrix} C < \begin{matrix} H \\ C(CH_3)_2OH \end{matrix} + H_2O$$

Man läßt nach O. Wallach[1]) in Anlehnung an eine Vorschrift von Hempel[2]) 8 Teile Terpentinöl mit 2 Teilen Alkohol und 2 Teilen Salpetersäure (D. = 1,255) in flachen Schalen an der Luft stehen. In einigen Tagen beginnt die Abscheidung von kristallisiertem Terpinhydrat. Nun wird die Flüssigkeit abgegossen und mit Alkalilauge neutralisiert, wobei sich noch erhebliche Mengen von kristallisiertem Terpinhydrat ausscheiden. Man filtriert duroh Glaswolle und kristallisiert aus Alkohol um. Die Ausbeute hängt wesentlich von der Natur des Terpentinöls ab.

Eigenschaften: Große, farblose und geruchlose Kristalle, welche schwach aromatisch schmecken und bei 116—117° unter Wasserabgabe schmelzen. Löslich in 32 Teilen siedenden Wassers, in 250 Teilen Wasser von 15°; in 10 Teilen Alkohol, 100 Teilen Äther, 200 Teilen Chloroform, sehr wenig in Terpentinöl.

l-Menthonoxim,

$$\begin{matrix} & & \overset{NOH}{\ddot{C}} - \overset{H_2}{C} & & \\ \begin{matrix} H_7C_3 \\ H \end{matrix} > C & \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} & & \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} & CH \cdot CH_3 \\ & & \underset{H_2}{C} - \underset{H_2}{C} & & \end{matrix}$$

Man löst nach E. Beckmann[3]) 20 Teile Menthon (1 Mol.) in der zweieinhalbfachen Menge 90proz. Alkohols und fügt 12 Teile (1,3 Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat und etwas mehr als die berechnete Menge Natriumbicarbonat dazu. Die Reaktion ist bei Zimmertemperatur in weniger als einem Tage vollendet. Das gebildete Oxim wird durch Zusatz von Wasser als ein Öl gefällt, das, genügende Reinheit vorausgesetzt, alsbald kristallinisch erstarrt.

---

[1]) Ann. **227** (1885) 284.

[2]) Ann. **180** (1876) 73.

[3]) Ann. **250** (1889) 330.

E i g e n s c h a f t e n : Kristalle vom Schmp. 59°. Löslich in 25 Teilen 20proz. Schwefelsäure; die Lösung trübt sich aber bald durch Abscheidung von Menthon.

l-Menthylamin,

$$\begin{matrix} H_7C_3 \\ H \end{matrix} > C \left\langle \begin{matrix} CH(NH_2)-CH_2 \\ CH_2 \text{———} CH_2 \end{matrix} \right\rangle CH \cdot CH_3$$

l-Menthylamin läßt sich durch Reduktion von l-Menthonoxim nach folgender Vorschrift von W a l l a c h und K u t h e [1]) erhalten:

10 g l-Menthonoxim (s. oben) werden in 75 ccm absolutem Alkohol (möglichst wasserfrei) gelöst. In die siedende Flüssigkeit wird in kleinen Pausen 15 g grob geschnittenes metallisches Natrium eingetragen. Der Ausscheidung von kristallisiertem Natriumalkoholat wird dadurch vorgebeugt, daß zeitweilig etwas absoluter Alkohol — im ganzen 60 ccm — in die Reaktionsflüssigkeit nachgegossen wird. Das Produkt wird, sobald alles Natrium in Lösung gegangen ist, im Dampfstrom destilliert. Zuerst geht fast nur Alkohol über. Sobald das Destillat eine Trübung zeigt, wird die Vorlage gewechselt. Die übergehende Base scheidet sich dann auf dem Wasser ab und kann leicht davon getrennt werden.

Will man die so erhaltene Base direkt isolieren, so ist bei der ganzen Destillation der Zutritt kohlensäurehaltiger Luft abzuhalten. Man kann aber, was zweckmäßiger ist, auch das gesamte Destillat mit Salzsäure neutralisieren und auf dem Wasserbade zur Trockene bringen. Auf diese Weise gewinnt man sogleich die im Alkohol und Wasser gelösten Anteile der überdestillierten Base. Aus 10 g Oxim erhält man durchschnittlich 10,5 g Menthylaminchlorhydrat, aus dem sich die Base leicht in Freiheit setzen läßt. Man löst zu diesem Zweck in wenig Wasser, macht mit Alkalilauge alkalisch, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit festem Kali und destilliert in einem Wasserstoffstrom, wobei das l-Menthylamin konstant bei 205° übergeht.

Das so gewonnene Produkt ist nicht sterisch einheitlich[2]). Das reine l-Menthylamin läßt sich aber unschwer durch fraktionierte Kristallisation des Chlorhydrat-Gemisches aus Wasser gewinnen. Die l-Verbindung ist relativ schwer löslich und scheidet sich in groben Nadeln ab, während die übrigbleibende Mischung in leichter löslichen, dünneren Nadeln kristallisiert.

E i g e n s c h a f t e n : Ähnlich wie Coniin riechende Flüssigkeit,

[1]) Ann. **276** (1893) 300.
[2]) T u t i n und K i p p i n g , J. Chem. Soc. **85** (1904) 69.

welche bei 205° siedet und bei 20° das spez. Gew. 0,86 besitzt. Zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. Kleine Mengen der Base erstarren dabei fast momentan.

Das Chlorhydrat des sterisch einheitlichen l-Menthylamins besitzt in seiner Chloroformlösung (0,5 g in 20 ccm Lösung) das Drehvermögen $[\alpha]_D = -45{,}6^\circ$.

Borneol,

```
CH2——CH——CH2
 |    |    |
 | H3C·C—CH3|
 |    |    |
CH2——C———CHOH
      |
     CH3
```

Borneokampfer

Borneol läßt sich nach W a l l a c h[1]) auf folgende Weise aus Campher erhalten:

Je 50 g Campher werden in einem geräumigen Kolben in 500 ccm Alkohol (96proz.) gelöst. Der Kolben wird mit einem Rückflußkühler mit weitem Kühlrohr versehen; durch das Kühlrohr werden allmählich 60 g klein geschnittenes Natrium eingetragen. Die Operation soll etwa 1 Stunde in Anspruch nehmen und die eintretende freiwillige Erwärmung der Flüssigkeit nicht durch Kühlen herabgedrückt werden; vielmehr ist es bei schließlichem Langsamerwerden der Reaktion zweckmäßig, durch Zufügen von etwa 50 ccm Wasser (wobei der Kolbeninhalt stark umgeschüttelt werden muß) die Auflösung der letzten Quantitäten Natrium zu beschleunigen.

Wenn alles Natrium verbraucht ist, gießt man das Produkt in 3—4 Liter kaltes Wasser, sammelt nach dem Absetzen das ausgeschiedene Borneol auf einem Koliertuch und befreit es durch Waschen mit Wasser möglichst von anhaftendem Alkali. Dann wird auf Tontellern getrocknet und die Masse aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisiert. Aus diesem Lösungsmittel erhält man das Borneol sogleich in ausgezeichneten, meist tafelförmig ausgebildeten Kristallen.

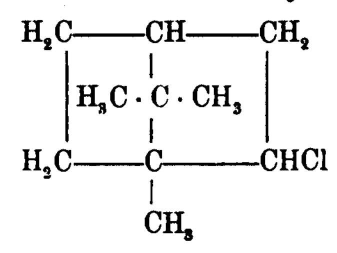
Das auf diese Weise künstlich dargestellte Borneol enthält etwas von dem stereoisomeren Isoborneol.

E i g e n s c h a f t e n : Große, wasserhelle Kristalle vom Schmp. 206—207°. Wenig oberhalb des Schmelzpunktes sublimiert die Verbindung in schönen Kristallen. Riecht ähnlich dem Campher (Japancampher), aber zugleich etwas pfefferähnlich.

---

[1]) Ann. **230** (1885) 225.

Bornylchlorid und Isobornylchlorid,



I. Bornylchlorid (Pinenchlorhydrat)

Zur Darstellung von Bornylchlorid mischt man nach Frankforter und Frary[1]) Pinen (Sdp. 156—157°) mit etwa dem gleichen Volumen trockenem Chloroform, kühlt unter 0° ab und leitet, anfangs sehr langsam, trockenen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein. Dann fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, entfernt die überschüssige Säure durch Natriumbicarbonat und destilliert sofort mit Wasserdampf. Ein Teil des Bornylchlorids geht mit dem Chloroform über, der Hauptteil erst nachher; er erstarrt im Kühler in reiner Form. Zuletzt geht ein Öl über, das sich leicht mit dem Bornylchlorid mischt und nur schwer von ihm getrennt werden kann; das Bornylchlorid muß deshalb vorher aus dem Kühler entfernt werden.

Eigenschaften: Gefiederte Blätter (durch Sublimation bei 30—40°). Schmp. 131°. Riecht ähnlich wie Campher.

II. Isobornylchlorid

Die Darstellung von Isobornylchlorid kann nach einer von Wallach[2]) ausgearbeiteten Methode folgendermaßen geschehen:

60 g Phosphorpentachlorid werden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 80 ccm möglichst niedrig siedendem Petroläther übergossen und zu dieser Masse unter vorübergehendem Lüften des Stopfens 45 g Borneol in kleinen Portionen von etwa 5—8 g hinzugeschüttet. Mit der Zugabe einer zweiten Portion wartet man, bis die bei dem Zusammentreffen der Verbindung alsbald lebhaft beginnende Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Nach etwa einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Man gießt nun die klare Flüssigkeit von den geringen Mengen nicht verbrauchten Chlorphosphors in einen starkwandigen, etwa 1 Liter fassenden Scheidetrichter ab, den man bis zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllt hat. Es wird darauf der Phosphorverbindungen und Bornylchlorid enthaltende Petroläther unter häufiger

[1]) J. Americ. Chem. Soc. 28 (1906) 1461.

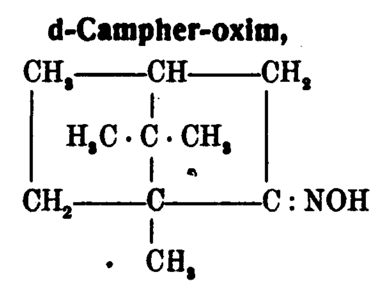
[2]) Ann. 230 (1885) 231.

Lüftung des Stöpsels mit dem (nach Maßgabe der Wärmeentwicklung 1—2mal zu erneuernden) Wasser kräftig durchgeschüttelt. Die Phosphorverbindungen werden so zerstört und gehen mit Salzsäure in das Wasser, während das Isobornylchlorid im Petroläther gelöst bleibt. Die letzte Spur der Phosphorverbindungen kann man dadurch fortnehmen, daß man zuletzt mit einigen Kubikzentimetern Alkohol durchschüttelt und letzteren durch nochmaliges Schütteln mit Wasser wieder entfernt. Das Waschen mit Alkohol kann aber meist ganz unterbleiben. Nach genügendem Waschen, das kaum mehr als $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde in Anspruch zu nehmen braucht, gießt man den klar abgehobenen Petroläther in eine größere, möglichst flache Schale. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von Isobornylchlorid, die man durch Umrühren und Aufblasen eines trockenen Luftstromes sehr beschleunigen kann. Die Anwendung von Wärme zur Beförderung der Verdunstung ist dagegen zu widerraten, da das Isobornylchlorid sehr flüchtig ist und man leicht erheblichen Substanzverlust erleidet.

Bei richtig geleiteter Operation erhält man nach dem vollkommenen Abblasen des Petroläthers etwa das gleiche Gewicht vom angewendeten Borneol an trockenem, kristallinischem Isobornylchlorid. Man kristallisiert aus wehig absolutem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther um.

Eigenschaften: Campherähnlich riechende, kristallinische Masse, die bei 157° schmilzt.

d-Campher-oxim,



Die Darstellung von Campheroxim kann nach folgender Vorschrift von Auwers[1]) geschehen:

Man löst 10 Teile Campher (1 Mol.) in der 10—20fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, fügt dazu eine konzentrierte wässerige Lösung von 7—10 Teilen Hydroxylaminchlorhydrat ($1^1/_2$—2 Mol.) und 12 bis 17 Teile Ätznatron ($4^1/_2$—6 Mol.), gibt nötigenfalls, wenn eine Trübung entstanden ist, noch etwas Alkohol hinzu und digeriert das Gemisch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, oder doch eine etwa ent-

[1]) Ber. 22 (1889) 605.

standene Trübung durch ein paar Tropfen Natronlauge beseitigt werden kann, also kein unveränderter Campher mehr vorhanden ist. Man verdünnt hierauf das Reaktionsprodukt mit Wasser, filtriert, wenn nötig, und neutralisiert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure. Hierbei scheidet sich das entstandene Campheroxim in feinen weissen Nadeln ab, die ohne weitere Reinigung bei 115° schmelzen und sich glatt in Alkalien und Säuren lösen. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 75% der Theorie. Dem Filtrat lassen sich durch Äther weitere Mengen von Oxim entziehen, die indessen etwas weniger rein sind.

Gereinigt kann Campheroxim werden durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus einem Ligroin-Äthergemisch.

Eigenschaften: Glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 120°. Die Substanz destilliert unter ganz geringer Zersetzung (Wasserabspaltung) bei 249—250°. Riecht intensiv nach Campher. Leicht löslich in Alkohol und Äther, wässerigen Alkalien und Säuren.

α-Amidocampher,

```
CH2——CH——CH·NH2
|     |     |
|  H3C·C·CH3 |
|     |     |
CH2——C——CO
      |
      CH3
```

Nach Claisen und Manasse[1]) verfährt man folgendermaßen:

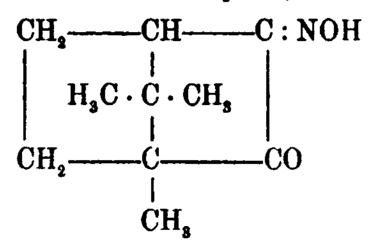
Man löst in einem mit langem Steigrohr verbundenen Kolben je 9 g Isonitrosocampher (s. unten) in 50 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser. Zu der Flüssigkeit gibt man zunächst nur eine kleine Menge Zinkstaub; nach einigem Stehen kann dann ohne die Gefahr zu lebhafter Einwirkung der Rest des Zinks (im ganzen 18 g) zugeschüttet werden. Nachdem die Wasserstoffentwicklung sich etwas gemäßigt, wird noch 1—2 Stunden erwärmt, darauf von dem unangegriffenen Zinkstaub abfiltriert, mit Wasser verdünnt und Natronlauge so lange zugefügt, bis sich das Zinkoxydhydrat wieder gelöst hat. Man nimmt den als farbloses Öl ungelöst bleibenden Amidocampher mit Äther auf, trocknet die Lösung über geglühter Pottasche und läßt den Äther in einer kohlensäurefreien Atmosphäre verdunsten.

Eigenschaften: Paraffinartige Masse von schwachem basischen (fischartigen) Geruch. Sdp. 243—245°

---

[1]) Ann. 274 (1893) 90.

Isonitrosocampher,



Zur Darstellung von Isonitrosocampher verfährt man nach Claisen und Manasse [1]) folgendermaßen:

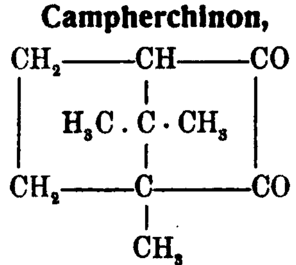
Je 102 g Campher (auch größere Mengen können bei sorgfältiger Kühlung auf einmal verarbeitet werden) werden in einem geräumigen Rundkolben in 500 ccm trockenem Äther gelöst und mit 15,2 g Natrium (in Drahtform) versetzt. Zu dem gut mit Eiswasser gekühlten Kolbeninhalt fügt man nun zunächst eine kleine Quantität von Amylnitrit, dessen anzuwendende Gesamtmenge 78 g beträgt. Sofort färbt sich die Lösung gelb, ein leichtes Aufschäumen findet statt, und wenn so die Reaktion eingeleitet ist, kann die weitere Menge des Amylnitrites in größeren Portionen zugesetzt werden; nur muß andauernd sorgfältig gekühlt und nach jedesmaligem Zufügen des Nitrites tüchtig umgeschüttelt werden. Nach 15—20 Minuten ist die Reaktion beendigt; die Mischung, in welcher sich ein Teil des entstandenen Natriumnitrosocamphers fest abgeschieden hat, wird noch einige Stunden der Ruhe überlassen und dann mit Eiswasser versetzt, worin sich das Natriumsalz mit rotgelber Farbe auflöst. Nachdem man die getrennte wässerige Lösung zur Entfernung von Campher und Borneol noch einigemal mit Äther ausgeschüttelt und schließlich den gelösten Äther durch einen Luftstrom verjagt hat, versetzt man so lange mit verdünnter Essigsäure, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Der kristallinische, gewöhnlich etwas ins Gelbliche gefärbte Niederschlag, dessen Gewicht ca. 40 g beträgt, wird abgesaugt und durch Umkristallisieren gereinigt, bis er den Schmp. 152—154° zeigt. Am besten löst man in der Siedehitze in Ligroin (Sdp. 70—100°), zweckmäßig unter Zusatz von etwas Benzol, oder in verdünntem Methylalkohol. In der Regel bedarf es häufigen Umkristallisierens, um den anfänglich infolge der Gegenwart einer bei 114° schmelzenden isomeren Form der Verbindung bei ca. 120—130° liegenden Schmelzpunkt auf die angegebene Höhe zu bringen; durch Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salzsäure zu dem Methylalkohol gelingt die Reinigung schneller; auch durch Auskochen mit Eisessig während einiger Minuten und nachherigen Zusatz von Wasser gelangt man zu dem gewünschten Ziele.

[1]) Ann. **274** (1893) 73.

Ein rationellerer Weg zur Isolierung der sterisch einheitlichen Modifikation vom Schmp. 152° ist nach M. O. Forster[1]) der folgende: Man löst 100 g des Rohproduktes in 300 ccm Äther und fügt eine Lösung von 90 g Ferrichlorid in 500 ccm Äther hinzu. Sofort tritt eine intensive braunrote Farbe auf. Nach zwölfstündigem Stehen wird der Äther durch einen trockenen Luftstrom vertrieben. Beim Filtrieren des syrupartigen Rückstandes hinterbleibt eine kristalline Paste, die man zunächst auf Ton streicht, dann in Wasser suspendiert, wieder absaugt und auf dem Filter wäscht. Nun löst man die Substanz in 5proz. Natronlauge, filtriert von ein wenig Eisenhydroxyd ab und fällt durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Isonitrosocampher wieder aus. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol werden etwa 50 g sterisch einheitlicher Substanz erhalten.

Eigenschaften: Federartige Kristalle (aus Methylalkohol oder Gemisch von Benzol und Ligroin) vom Schmp. 153—154°. Leicht löslich in Alkohol. Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig löslich in kaltem Ligroin. Von siedendem Wasser wird die Verbindung in ziemlicher Menge aufgenommen, wobei sie zuerst zu öligen Tropfen schmilzt.

Campherchinon,



Die einfachste Darstellungsweise für Campherchinon besteht darin, daß man nach A. Lapworth[2]) 15 g Isonitrosocampher (S. 369) eine halbe Stunde mit 15 ccm 40proz. Formalin erwärmt, wobei man zur Flüssigkeit einen Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure macht. Nach Ablauf der genannten Zeit fügt man 30 ccm konz. Salzsäure zu und setzt das Erhitzen fort, bis das zuerst ölig ausgeschiedene Produkt nahezu fest wird. Dann destilliert man das Campherchinon mit Wasserdampf ab. Ausbeute 70—85% der theoretischen.

Eigenschaften: Goldgelbe, glänzende Nadeln, die schon unterhalb 100° zu sublimieren beginnen und bei 199° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem. Die heiße, wässerige Lösung besitzt einen eigentümlichen, süßlichen und zugleich campherartigen Geruch. Mit Wasserdampf ist die Verbindung sehr flüchtig. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol.

[1]) J. Chem. Soc. 103 (1913) 666.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 91 (1907) 1134.

d-Camphersäure,

$$
\begin{array}{lllll}
CH_2 & \text{---} & CH & \text{---} & COOH \\
| & & | & & \\
| & & C{<}{}^{CH_3}_{CH_3} & & \\
| & & | & & \\
CH_2 & \text{---} & C & \text{---} & COOH \\
 & & | & & \\
 & & CH_3 & &
\end{array}
$$

Gewöhnliche oder Rechtacamphersäure

Nach W r e d e n [1]) verfährt man folgendermaßen:

Man erhitzt auf einem lebhaft siedenden Wasserbad in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Literkolben 30 g Campher und 300 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,27 (erhalten durch Vermischen von 2 Vol. käuflicher konz. Säure mit 1 Vol. Wasser). Die im Steigrohr entweichenden Gase sind anfangs braun, nach einigen Tagen aber nur noch schwach gefärbt. Man läßt dann erkalten, saugt das kristallisierte Produkt ab und wäscht es mit wenig Wasser aus.

Die noch feuchte Rohsäure suspendiert man zur Reinigung in 100 ccm Wasser und setzt bei Siedetemperatur etwa die Hälfte einer aus 10 g gebranntem Kalk hergestellten Kalkmilch hinzu, wodurch das leichtlösliche saure Kalksalz der Camphersäure entsteht. Nach erneutem Erkalten saugt man die noch stark sauer reagierende Lösung von etwas unverändert gebliebenem Campher ab, erhitzt sie wieder und fügt den Rest der Kalkmilch hinzu, wodurch das ziemlich schwer lösliche neutrale Kalksalz entsteht. Dieses wird nach dem Erkalten abgesaugt und durch Salzsäure zersetzt. Die dann abgeschiedene Camphersäure wird aus siedendem Wasser umkristallisiert.

Ausbeute an ganz reiner Säure etwa 25 g.

Die infolge weitergehender Oxydation entstehenden Produkte (Camphansäure und Camphoronsäure) bleiben, da sie leichter löslich sind, in der salpetersauren Mutterlauge. Die Verwandlung der Camphersäure in ein Salz ist aber zur Reinigung dennoch unerläßlich, weil der rohen Säure hartnäckig Campher anhaftet, der sich durch einfaches Umkristallisieren nicht entfernen läßt.

E i g e n s c h a f t e n : Blättchen oder Säulen vom Schmp. 187°. 1 Teil Säure löst sich in 160 Teilen Wasser von 12° und braucht 10 bis 12 Teile siedendes Wasser zur Lösung. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Die Säure, aus d-Campher dargestellt, ist rechtsdrehend.

[1]) Vgl. Ann. **163** (1872) 323.

Camphersäureanhydrid,

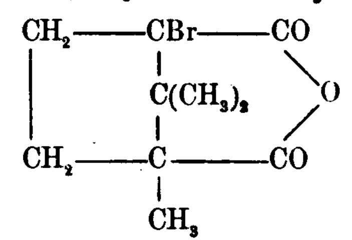
```
CH2———CH———CO
|      |     \
|      C<CH3   O
|       CH3  /
|      |    /
CH2———C———CO
       |
       CH3
```

Man erhitzt nach Königs[1]) und Hoerlin 94 g Camphersäure mit 51 g Essigsäureanhydrid, worin man ein erbsengroßes Stückchen Chlorzink aufgelöst hat, am Rückflußkühler 10 Minuten lang zum Sieden. Dann läßt man erkalten und wäscht die erstarrte Kristallmasse mit Wasser, kalter Sodalösung und wiederum mit Wasser. Man erhält 85 g Camphersäureanhydrid, das sofort den richtigen Schmelzpunkt besitzt.

Aus siedendem Alkohol kristallisiert das Anhydrid vollkommen in sehr schönen Nadeln aus.

Eigenschaften: Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 220°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, noch leichter in Äther. Geht beim Kochen mit Wasser langsam in Camphersäure über.

α-Bromcamphersäureanhydrid,



Für die Darstellung von Bromcamphersäureanhydrid gibt H. Erdmann[2]) folgende bewährte Vorschrift.

Man beschickt einen großen Fraktionskolben mit 50 g gepulverter Camphersäure und befestigt in dem Hals des Kolbens mit Hilfe eines Gummistopfens einen zur Spitze ausgezogenen, in seinem unteren Ende schwach gebogenen Tropftrichter. Statt eines Kautschukstopfens kann man auch einen Pfropf von Asbestschnur verwenden, den man mit Gipsbrei dichtet; nach dem Festwerden des Gipses läßt sich dann das Trichterrohr ganz leicht drehen, ohne daß der Verschluß undicht wird. Man gibt nun aus dem Tropftrichter 55 g destilliertes Phosphortribromid zu der voluminösen Camphersäure; indem man das Trichterrohr allmählich um seine Achse dreht und dabei den Kolben in geeigneter Weise bewegt, gelingt es ganz leicht, die ganze Masse der Campher-

[1]) Ber. **26** (1893) 817.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

säure mit dem Phosphortribromid zu tränken. In derselben Weise fügt man nun so viel Brom zu, bis die ganze Masse davon gleichmäßig durchzogen ist. Wenn die erste stürmische Reaktion vorüber ist, erwärmt man vorsichtig auf dem Wasserbade, bis die Bromwasserstoffentwicklung nachläßt, tränkt wieder mit Brom, erwärmt wieder und fährt so fort, bis (nach Verbrauch von etwa 30 ccm Brom) auf einen erneuten Bromzusatz keine oder fast keine Bromwasserstoffentwicklung mehr erfolgt; zum Schluß steigert man die Temperatur des Wasserbades bis zum Kochen, entfernt dann das überschüssige Brom, indem man Luft durch die Substanz leitet, und läßt bis zum nächsten Tage ruhig stehen. Die Bromierung nimmt etwa 6—7 Stunden in Anspruch. Die Kristallmasse in dem Kolben zieht man mit wenig Äther aus, spült sie auf ein Saugfilter, saugt ab, spült mit Äther nach, wäscht auf dem Filter zur Entfernung der Phosphorsäure mit Wasser, bis das ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagiert, trocknet bei 100°, pulvert und behandelt nochmals mit Äther.

Das so erhaltene Bromcamphersäureanhydrid wird aus siedendem Chloroform umkristallisiert, gepulvert, noch einmal mit Äther ausgewaschen, um auch die letzten Spuren von Verunreinigungen zu entfernen, und dann zum zweitenmal aus Chloroform umkristallisiert. Beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in prachtvollen, großen, wasserklaren Prismen aus.

Man erhält so 90 g festes lufttrockenes Rohbromid und daraus 40 g ganz reines Bromcamphersäureanhydrid.

Eigenschaften: Große, derbe Kristalle, die bei 214° schmelzen. Fast unlöslich in Äther; kristallisiert aus Alkohol unter teilweiser Zersetzung in Form von Nadeln. Geht beim Kochen mit Wasser in Camphersäure über.

Camphoronsäure,

$$\begin{array}{r} (H_3C)_2 \cdot C \cdot COOH \\ | \quad\quad \\ H_3C \cdot C \cdot COOH \\ | \quad\quad \\ H_2C \cdot COOH \end{array}$$

α, α, β-Trimethylcarballylsäure

Nach einer von H. Erdmann[1]) modifizierten Methode von J. Bredt läßt sich Camphoronsäure zweckmäßig in folgender Weise gewinnen: Man erhitzt in einem Literkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler ein Gemisch von 50 g Campher und 200 ccm Salpetersäure (D. 1,33) einige Tage auf einem siedenden Wasserbad, läßt dann erkalten und saugt das entstandene Gemisch von Campher und Campher-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

säure ab. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht, wobei man zuletzt häufig umrühren muß. Zu dem harzigen Rückstand setzt man, um die Salpetersäure tunlichst zu entfernen, mehrmals etwas Wasser und dampft wieder vollständig ein. Dann löst man in möglichst wenig heißem Wasser und versetzt vorsichtig mit etwas Bariumkarbonat, wobei das erst in 50 Teilen siedendem Wasser und 120 Teilen kaltem Wasser lösliche saure camphersaure Barium ausfällt. Wenn sich der Niederschlag nicht weiter vermehrt, läßt man erkalten, saugt ab, neutralisiert die Mutterlauge in der Kälte vollends mit Bariumkarbonat und filtriert. Beim Erhitzen des Filtrates fällt das neutrale Bariumsalz der Camphoronsäure $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$ unlöslich aus. Um die Fällung vollständig zu machen, setzt man zur heißen Flüssigkeit noch heiß gesättigtes Barytwasser bis zur stark alkalischen Reaktion. Das camphoronsaure Barium wird abgesaugt, mit heißem Wasser tüchtig ausgekocht und ausgewaschen.

Das Bariumsalz trägt man noch feucht unter Umrühren in warme Salpetersäure ein, von der man das $1^1/_2$fache der berechneten Menge anwendet. Auf 20 g rohes, feuchtes Bariumsalz sind 17 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,33 zu verwenden. Nach dem Erkalten saugt man das abgeschiedene Bariumnitrat ab, wäscht mit wenig verdünnter Salpetersäure nach und versetzt das erwärmte Filtrat vorsichtig mit Schwefelsäure, solange noch ein Niederschlag entsteht. Nachdem die nur geringe Menge von Bariumsulfat wieder durch Filtration entfernt ist, dampft man zur Trockene und verjagt aus dem Rückstand die noch anhaftende Salpetersäure durch mehrmaliges Eindampfen mit wenig Wasser. Endlich kristallisiert man die zurückbleibende Camphoronsäure aus möglichst wenig heißem Wasser um.

Eigenschaften: Mikroskopische Nadeln, welche bei langsamem Erhitzen unter teilweiser Zersetzung bei 136—137° schmelzen, nachdem sich vorher Camphoronanhydridsäure gebildet hat; rasches Erhitzen ergibt den Schmelzpunkt 156°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und feuchtem Äther, schwer löslich in absolutem Äther.

l-Menthon,

$$H_3C \cdot CH \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle CH \cdot CH(CH_3)_2$$

l-Menthon läßt sich aus Menthol leicht nach folgender Vorschrift von Beckmann[1]) erhalten:

Man versetzt eine Lösung von 60 g Kaliumdichromat in 300 ccm

[1]) Ann. 250 (1889) 325.

Wasser mit 50 g konz. Schwefelsäure, läßt auf 30° erkalten und fügt dann in einer Portion 45 g kristallisiertes Menthol hinzu. Dieses färbt sich sofort an seiner Oberfläche tief schwarz infolge der Bildung einer Chromverbindung. Man hat nun nur noch fleißig zu schütteln, um den Oxydationsprozeß durchzuführen. Die Flüssigkeit nimmt eine tief dunkelbraune Farbe an, wobei sie sich freiwillig mehr und mehr erwärmt. Unter vorübergehendem Erweichen geht das Menthol vollkommen in eine kleinkristallinische, schwarze Chromverbindung über. Von der Entstehung des öligen Menthons ist zunächst noch nichts zu bemerken. Erst wenn die Temperatur höher als 53° steigt, zerfällt die schwarze Chromverbindung plötzlich zu einer braunen Masse, die alsbald unter Abscheidung von Menthon zerfließt.

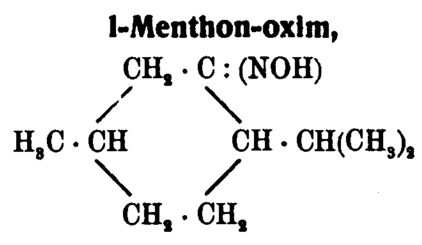
Bei den oben angegebenen Mengenverhältnissen und bei Zimmertemperatur steigt die Temperatur binnen etwa 30 Minuten freiwillig auf ungefähr 55°, um dann wieder zu sinken. Sollte diese Temperatur nicht ganz erreicht werden, so erwärmt man etwas auf dem Wasserbade. Kommen größere Mengen Substanz zur Verwendung, so daß die Temperatur 55° überschreitet, so wird entsprechend abgekühlt.

Auf der erkalteten, dunkel gefärbten, aber klaren Flüssigkeit bildet das Menthon eine bräunliche, ölige Schicht. Man äthert aus und kann der ätherischen Lösung durch abwechselndes Schütteln mit Wasser und verdünnter Natronlauge die färbenden Beimengungen soweit entziehen, daß die Flüssigkeit fast farblos erscheint. Zur vollkommenen Reinigung ist eine Destillation mit Wasserdampf notwendig. Am besten ist es, kleine Mengen (10—20 g) rasch zu destillieren, um die Substanz nicht zu lange der Einwirkung von siedendem Wasser auszusetzen.

Zum Entwässern dient geglühtes Natriumsulfat.

Eigenschaften: Leicht bewegliche, in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit von schwachem Pfefferminzgeruch, welche abweichend vom Menthol bitter und nicht kühlend schmeckt. Sie siedet bei 207°. Wenig löslich in Wasser, dagegen in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol, Äther, Benzin usw.

l-Menthon-oxim,



Man löst nach Beckmann[1]) 20 Teile l-Menthon (1 Mol.) in der $2^1/_2$fachen Menge 90proz. Alkohol und fügt 12 Teile Hydroxylamin-

[1]) Ann. **250** (1889) 330.

chlorhydrat (1,3 Mol.) mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumdikarbonat hinzu. Die Umsetzung erfolgt in diesem Falle sehr viel leichter als beim Campher; sie ist in der Kälte in weniger als einem Tag vollendet. Das gebildete Oxim wird durch Zusatz von Wasser als ein Oel gefällt, welches alsbald kristallinisch erstarrt. Wässerigen Flüssigkeiten kann man das Oxim bequemer als durch Abfiltrieren vollkommen mittels Äther entziehen.

Durch Pressen zwischen Filtrierpapier und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird das Oxim gereinigt.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 58°. In einem großen Überschuß verdünnter wässeriger Säuren löslich; solche Lösungen zersetzen sich bald unter Abscheidung von Menthon. Auch in wässerigen Alkalien löslich.

Pseudojonon, α- und β-Jonon,

H_2
C
H_2C C · CH_3
HC CH · CH_3CH · CO · CH_3
C
H_3C CH_3

Pseudojonon

H
C
H_2C C · CH_3
H_2C CH · CH : CH · CO · CH_3
C
H_3C CH_3

α-Jonon

H_2
C
H_2C C · CH_3.
H_2C C · CH : CH · CO · CH_3
C
H_3C CH_3

β-Jonon

Pseudojonon wird durch Kondensation von Citral und Aceton erhalten, indem man nach F. Tiemann und P. Krüger[1]) gleiche Gewichtsteile der Reagenten mehrere Tage mit einer gesättigten Lösung von Bariumhydroxyd schüttelt. Man nimmt die Reaktionsprodukte in Äther auf und unterwirft den beim Abdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand der Vakuumdestillation, wobei man die bei 12 mm Druck zwischen 138° und 155° übergehende Fraktion gesondert auf-

[1]) Ber. 26 (1893) 2692.

fängt. Man entfernt aus ihr unangegriffenes Citral und flüchtige Kondensationsprodukte des Acetons durch einen mäßigen Dampfstrom und wiederholt die Vakuumdestillation. Das Pseudojonon destilliert dann bei 12 mm Druck zwischen 143° und 145° über.

Um das Pseudojonon in Jonon zu verwandeln, wird ein Gemisch von 20 Teilen Pseudojonon, 100 Teilen Wasser, 2,5 Teilen Schwefelsäure und 100 Teilen Glycerin im Ölbad mehrere Stunden zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Äther ausgezogen. Das beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl liefert bei der fraktionierten Destillation unter 12 mm Druck rohes Jonon als den bei 125—135° übergehenden Anteil. Durch mehrfach wiederholtes fraktioniertes Destillieren wird hieraus das bei 126—128° (12 mm Druck) siedende Jonon erhalten, ein Gemisch der beiden gleichhoch siedenden Isomeren.

Eigenschaften: Pseudojonon ist ein wasserhelles Öl von eigenartigem, nicht sehr ausgesprochenem Geruch. Jonon ist eine farblose Flüssigkeit von ungemein intensivem veilchenartigen Geruch, der am deutlichsten in starker Verdünnung hervortritt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Trichinoyl,

```
          O
          C
        /   \
     OC       CO
      |        |   + 8 H2O
     OC       CO
        \   /
          C
          O
```

Zur Darstellung von Trichinoyl verfährt man nach einer durch Heule[1]) verbesserten Methode von Nietzki und Benckiser[2]) folgendermaßen:

Man trägt unter Rühren 1 Teil salzsaures Diamidotetraoxybenzol in kleinen Quantitäten in 3 Teile mit Eiswasser gekühlter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40, wozu man zweckmäßig ein emailliertes Blechgefäß und eine Turbine anwendet. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll zwischen 20° und 25° liegen, jedenfalls 30° nicht übersteigen. Dia Flüssigkeit, aus welcher das rohe Trichinoyl bereits teilweise ausgeschieden ist, wird alsdann unter Kühlung, damit die Temperatur die angegebene Höhe nicht überschreitet, mit dem ungefähr

[1]) Ann. 350 (1906) 3[illegible]

[2]) Ber. 18 (1885) 505.

gleichen Volumen Wasser versetzt. Nach einigem Stehen bewirkt man durch Zusatz von Äther-Alkohol eine vollständige Abscheidung der Substanz; man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther.

Die Ausbeute aus 50 g Chlorhydrat der Amidobase beträgt meist 40 g Rohprodukt, wovon ca. 80% Trichinoyl, der Rest Dioxychinonbisdiazoanhydrid,

darstellt. Zur Reinigung verfährt man in folgender Weise:

Portionen von je 20 g Rohtrichinoyl werden in kleinen Kölbchen mit je 32 ccm gesättigter Natriumchloridlösung von 40—45° übergossen und durchgeschüttelt, hierauf noch einige Sekunden auf dem Wasserbade auf ca. 40° gehalten, bis das Trichinoyl sich eben gelöst hat und nur die voluminösen Flocken des Diazoanhydrides bestehen bleiben. Man saugt sofort[1]) auf einer großen, auf 40° vorgewärmten Nutsche ab. Der Rückstand aus sämtlichen Portionen wird noch einmal mit einem etwa ihm gleichen Gewicht Chlornatriumlösung (wie oben) extrahiert.

Die vereinigten gelben Filtrate scheiden in Kochsalz-Eis-Kältemischung beim Reiben und Impfen bald reichlich Trichinoyl aus. Nach einigen Stunden saugt man auf einem großen gehärteten Filter scharf ab, verdrängt die Mutterlauge durch Übergießen mit Alkohol (nicht Wasser) und trocknet mit Äther. Dann verreibt man des reichlich beigemengten Chlornatriums wegen in einem Becherglas mit etwa dem gleichen Gewicht Eiswasser, kühlt in Kältemischung ab, nutscht ab und spült und wäscht abermals mit dem gleichen Gewicht Eiswasser nach, hierauf mit Alkohol und Äther.

So erhält man über 60% des Trichinoyls rein als schneeweißes, kristallinisches Pulver. Schmp. ca. 98°. Die Substanz kann aus verdünnter Salpetersäure umkristallisiert werden, wenn sie analysenrein erhalten werden soll.

Eigenschaften: Weißes, aus mikroskopischen Nädelchen bestehendes Pulver, das bei 100° unter Zersetzung schmilzt. Die wässerige Lösung liefert unter Kohlensäureentwicklung Rhodizonsäure. Auf Zusatz einer Spur methylalkoholischer Salzsäure nimmt siedender Methyl-

[1]) Inzwischen abgeschiedenes Trichinoyl löst sich nur schwierig wieder auf.

alkohol, ebenso auch Essigsäureanhydrid auf Zusatz einer Spur konzentrierter Schwefelsäure, das sonst darin unlösliche Trichinoyl mit gelber Farbe auf. Beide Lösungen geben alle Reaktionen des Trichinoyls, das sie als hydratische Verbindung beim Verdunsten an feuchter Luft (oder bei vorsichtigem Wasserzusatz) auch in farblosen Kristallen abscheiden. Sie enthalten offenbar das anhydrische Trichinoyl $(CO)_6$.

Benzol

Benzol wird großtechnisch aus Steinkohlenteer gewonnen. Als besonders reine Präparate kommen in Deutschland folgende Marken für wissenschaftliche Zwecke in den Handel:

Benzol reinst, kristallisierbar, thiophenfrei;
Benzol „zur Analyse";
Benzol Reag. D.A.B. 6;
Benzol zur Bestimmung des Brechungsindex von Mineralien.

Eigenschaften: Wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 80,5°, die bei 0° erstarrt. Das gefrorene Benzol schmilzt bei 5,4°. Spez. Gew. bei 20° 0,8799. Es brennt mit leuchtender Flamme, ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther.

Prüfung.

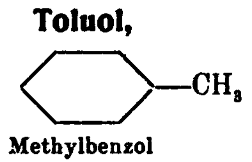
Reines Benzol des Handels muß den richtigen Siedepunkt zeigen und ganz konstant innerhalb eines Thermometergrades überdestillieren. Die Abwesenheit von Thiophen wird durch die Indopheninreaktion festgestellt. Das vollkommen reine Benzol löst sich ohne Bräunung in viel konz. Schwefelsäure und erzeugt beim Schütteln mit Isatin und 30 Teilen konz. Schwefelsäure keine Blaufärbung. Auf Gehalt an Schwefelkohlenstoff wird geprüft, indem man 10 ccm des Benzols mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Schütteln etwa 1—1½ Stunden stehen läßt. Bei einem Gehalt von 0,2% Schwefelkohlenstoff im Benzol entsteht ein Niederschlag, der die Flüssigkeit noch ganz durchsetzt; bei 0,03% ist der Niederschlag noch sehr deutlich.

Mit ammoniakalischer Nickelocyanidlösung bildet Benzol eine violettstichig weiße Verbindung, die sich für den Nachweis von Benzol verwenden läßt[1]).

---

[1]) Ber. 39 (1906) 339.

Toluol,



Methylbenzol

Reinigung des technischen Toluols[1])

Das gewöhnliche Toluol des Handels, besonders wenn es aus dem Teer der Ölgasanlagen bereitet ist, ist durch Paraffine verunreinigt. von denen es durch Behandlung mit Schwefelsäure bestimmter Konzentration befreit wird. Würde man eine konzentrierte Schwefelsäure anwenden, so würde man wegen der Löslichkeit des Toluols in dieser Säure zu große Verluste haben. Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,804 vermag Toluol nicht zu lösen, löst dagegen die paraffinartigen Körper auf oder macht sie durch Polymerisation schwerer flüchtig. Auch das dem Rohtoluol beigemengte Thiotolen geht (in Form seiner Sulfonsäure) in Lösung.

In einem Filtrierstutzen oder einem gut glasierten Steinguttopf von 2 Liter Inhalt mischt man 1 Liter käufliches Toluol mit 100 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,804 (erhalten durch Mischen von 100 Gewichtsteilen gewöhnlicher konz. Säure mit 8 Gewichtsteilen Wasser) und rührt mit Hilfe einer Turbine 4 Stunden lang gut durch. Dann läßt man absetzen, trennt das Toluol von der Säure, wäscht es mit Wasser, dann mit Natronlauge und trocknet über Ätzkali. Das so gereinigte Produkt wird eine halbe Stunde lang mit 10 g Natriumdraht am Rückflußkühler gekocht und dann mit einem hohen Linnemannschen Siedeaufsatz fraktioniert. (Sdp. 111°.)

Durch die Reinigungsoperationen verliert man nur etwa 5% vom Gewicht des Toluols. Die Ausbeute beim Fraktionieren ist natürlich wesentlich davon abhängig, ob ein von Benzol und von Xylol bereits völlig freies Toluol zur Anwendung gelangte. Die Rückstände von der Destillation bestehen teilweise aus polymerisierten Körpern vom Sdp. 260—285°

Prüfung.

Reines Toluol muß eine farblose, in einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther nicht erstarrende Flüssigkeit sein, die bei 111° siedet und bei 0° das spez. Gew. 0,8824 besitzt.

Wenn man 10 ccm Toluol mit 10 ccm reiner Schwefelsäure (spez. Gew. 1,842) schüttelt, so müssen sich nach dem Schütteln zwei scharf getrennte Schichten bilden und die Säure muß 24 Stunden lang farblos

[1]) H. Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

bleiben. Bildet sich dagegen an der Berührungsstelle von Toluol und Säure eine Emulsion, die sich erst nach 5—10 Minuten vollständig trennt, und ist die Säure mehr oder weniger hell orange gefärbt, so ist das Toluol nicht paraffinfrei. Nach etwa 1 Stunde hat die Oberfläche der Säure dann eine tiefgrüne Färbung angenommen; nach 10 bis 12 Stunden ist die ganze Säure grün oder schwarz und es ist der Geruch nach schwefliger Säure deutlich wahrnehmbar. Eine Behandlung des Toluols (evtl. wiederholt) wie oben beschrieben ist alsdann notwendig.

Zur Prüfung auf vorhandenes Thiotolen löst man ein Körnchen Isatin in 10 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure und schüttelt mit 10 ccm Toluol. Bei Gegenwart von Körpern der Thiophenreihe färbt sich die Schwefelsäureschicht beim Stehen prachtvoll blau.

Äthylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_2H_5$

Nach E. Clemmensen[1]) erhält man Äthylbenzol durch Reduktion von Acetophenon auf folgende Weise:

400 g granuliertes Zink werden mit 800 ccm einer 5proz. wässerigen Sublimatlösung 1 Stunde in Berührung gelassen; dann gießt man die Lösung ab, fügt zum Zink 100 g Acetophenon (Sdp. 201°) und soviel verdünnte Salzsäure (1 Teil technische „rohe Säure“ + 2 Teile Wasser), daß das Zink von der Säure bedeckt wird. Dieses Gemisch wird 6 Stunden am Rückflußkühler so erwärmt, daß ständig eine lebhafte Wasserstoffentwicklung erfolgt. Hierbei läßt man häufig kleine Mengen der gleichen Säure durch den Kühler nachfließen. Das Äthylbenzol, das dann als farblose Schicht auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, wird mit dem Scheidetrichter abgetrennt, gewaschen, getrocknet und destilliert.

Ausbeute 80% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose leicht bewegliche, dem Toluol ähnliche Flüssigkeit. Sdp. 135—136°.

Mesitylen,

H_3C— —CH_3

CH_3

Symmetrisches Trimethylbenzol

Die Darstellung von Mesitylen geschieht zweckmäßig nach folgender Vorschrift von Käster und Stallberg[2]) durch Kondensation

[1]) Ber. 46 (1913) 1838.

[2]) Ann. 278 (1894) 210.

von Aceton mittels konz. Schwefelsäure ($3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O$):

Zu je 300 ccm käuflichem Aceton (Sdp. 56—58°) werden am Rückflußkühler nach und nach 450 ccm kalte, schwach verdünnte Schwefelsäure (300 ccm rohe, konzentrierte Schwefelsäure und 150 ccm Wasser) gefügt. Man läßt das Gemisch mindestens 24 Stunden stehen und destilliert es dann langsam aus einer großen, tubulierten Retorte. Das hierbei anfangs übergehende Aceton wird durch Fraktionieren mit Kugelaufsatz aus dem Wasserbade für neue Darstellungen wiedergewonnen. Sobald im Retortenhals auftretende Streifen erkennen lassen, daß Mesitylen überzugehen beginnt, wird die Vorlage gewechselt. Fängt nach längerem Destillieren der Retorteninhalt an zu schäumen, so bläst man einen kräftigen Wasserdampfstrahl ein, der sofort das Schäumen unterbricht und das fertig gebildete Mesitylen rasch der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure entzieht. Geht kein Kohlenwasserstoff mehr über, was man am Verschwinden der Streifen im Retortenhals erkennt, so unterbricht man die Destillation und entleert die Retorte noch kochend heiß, weil sonst der Rückstand beim Erkalten fest wird und schwer entfernt werden kann. Das Destillat wird im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht getrennt, mit Natronlauge durchgeschüttelt und neuerdings destilliert. Zur Gewinnung des Mesitylens sammelt man das von 150—200° Übergehende, während der Vorlauf noch unverändert gebliebenes Aceton liefert. Die Fraktion 150—200° geht bei nochmaligem Destillieren fast vollständig zwischen 160—190° über. Dieses Rohprodukt wird nun über Natrium destilliert, wobei der zwischen 163° und 170° übergehende Anteil gesondert aufgefangen wird. Durch eine zweite solche Destillation über Natrium erhält man dann bei 163—167° siedendes Mesitylen.

Die Ausbeute ist verhältnismäßig befriedigend; es liefern z. B. 5800 g Aceton 400 g Mesitylen (1500 g Aceton werden zurückgewonnen).

Das so synthetisierte Mesitylen ist nicht absolut rein, sondern enthält stets eine geringe Menge Hemimellithol (vicinales Trimethylbenzol)[1]). Um absolut reines Mesitylen zu erhalten, führt man die Substanz durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure in die bald auskristallisierende Sulfosäure über und zersetzt letztere nach dem Abpressen von der Mutterlauge und von zum Teil unangegriffenem Kohlenwasserstoff durch Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler. Alsdann geht das Mesitylen bei der Destillation ohne Vor- und Nachlauf bei 163° (unter 747 mm Druck) über.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 163° (bei

[1]) Lucas, Ber. 29 (1896) 957.

747 mm Druck) und dem spez. Gew. 0,864 (bei 20°). Das ganz reine Produkt besitzt im Gegensatz zu dem an Cajeputöl erinnernden Geruch der Handelsware einen äußerst schwachen und milden, entfernt lauchartigen Geruch.

Mesitylen ist durch sein Trinitroderivat charakterisiert, das aus Benzol in derben Kristallen anschießt, während das Trinitroderivat des isomeren Pseudokumols in Nadeln kristallisiert.

Verdünnte Salpetersäure oxydiert Mesitylen zu Mesitylensäure, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot COOH$ und Uvitinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(COOH)_2$; Chromsäuregemisch erzeugt nur Essigsäure. Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen Uvitinsäure und Trimesinsäure.

Hexamethylbenzol,

CH_3

H_3C — ⟨Benzolring⟩ — CH_3

H_3C — ⟨Benzolring⟩ — CH_3

CH_3

Hexamethylbenzol erhält man nach Reckleben und Scheiber[1]) in reichlicher Menge, wenn man ein Dampfgemisch von äquimolekularen Mengen Methylalkohol und Aceton über erhitztes Aluminiumoxyd leitet.

Ein mit käuflichem Aluminiumoxyd beschicktes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas wird in einem etwa 30 cm langen Gasofen oder elektrischen Ofen auf ca. 400° erhitzt. Das eine Ende des Rohres ist mit einer gekühlten Vorlage verbunden, am andern Ende befindet sich ein Kolben mit Ansatzrohr (Fraktionskolben) und Tropftrichter. Der Kolben wird durch ein lebhaft siedendes Wasserbad geheizt. Im Tropftrichter befindet sich ein Gemisch molekularer Mengen Aceton und Methylalkohol. Sobald das Rohr die angegebene Temperatur erreicht hat, läßt man das Flüssigkeitsgemisch langsam in den geheizten Kolben tropfen, was sofortiges Verdampfen des Gemisches zur Folge hat. Der Zufluß ist so zu regulieren, daß der Kolben stets leer erscheint. Die Dämpfe streichen über das erhitzte Aluminiumoxyd und werden dann in der Vorlage kondensiert. Das Kondensat besteht aus zwei Schichten, einer unteren wässerigen und einer darüber stehenden braunen öligen. Außerdem scheiden sich im Ansatzrohr der Vorlage und im Destillat reichliche Mengen kristallisierten Hexamethylbenzols ab.

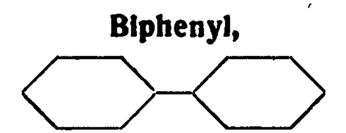
[1]) Ber. 46 (1913) 2363.

Die Gewinnung der Kristalle ist sehr einfach, da man dieselben nur aus dem kälter gebliebenen Teil des Rohres und aus dem Verbindungsstück zur Vorlage herauszunehmen hat. Eine weitere Menge gewinnt man durch Befreiung der Destillate von niedriger siedenden Anteilen und Ausfrieren des Rückstandes. Durch 1—2maliges Umkristallisieren aus siedendem Alkohol erhält man ein reines Produkt vom Schmp. 164°. Ausbeute etwa 10% der Theorie. Da man aus dem Kondensat große Mengen Aceton und Methylalkohol wieder gewinnen und ohne weiteres nochmals über das erhitzte Aluminiumoxyd treiben kann, so ist eine Steigerung der Ausbeute auf 20% und mehr möglich. Allerdings darf das benutzte Aluminiumoxyd nicht zu alt sein, da es nach mehrmaliger Benutzung erheblich an Wirksamkeit einbüßt. Man kann es durch Ausglühen regenerieren, muß dann aber, um die frühere Wirksamkeit wieder zu erreichen, etwas Wasser zufügen.

Der Prozeß verläuft nach Reckleben und Scheiber wahrscheinlich so, daß sich zunächst Mesitylen bildet, das dann mit Methylalkohol unter dem Einfluß des Katalysators weiter reagiert.

Eigenschaften: Abgeplattete Prismen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 164°, Sdp. 264°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem Benzol.

Biphenyl,



Die Darstellung von Biphenyl geschieht am zweckmäßigsten nach folgenden Angaben von H. Keller[1]), die sich im wesentlichen an eine Vorschrift von E. Fischer[2]) anlehnen:

Der Siedekolben *A* (s. Abbildung 16) von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt, der sich auf einem Wasserbade befindet, enthält etwa 800 g Benzol. Der Kolben trägt einen dreifach durchbohrten Kork. Durch die eine Bohrung geht das Sicherheitsrohr *S* mit Quecksilberverschluß, durch die zweite Bohrung die Röhre *I*; diese führt zum eisernen Rohr *B*, welches in einem gut wirkenden Verbrennungsofen *V* zur hellen Rotglut erhitzt wird. Das Rohr *B* ist aus Schmiedeeisen und hat ungefähr 30 mm lichte Weite und 1,2 m Länge. An dasselbe ist das etwa 5 mm weite, gebogene Rohrstück *C* angeschmiedet. Dieses Rohrstück *C* ist vor der Einmündung in den Liebigschen Kühler *E* auf eine Strecke von ca. 20 cm mit einem Bleirohr *D* umwickelt, durch welches kaltes Wasser fließt. So vermeidet man das lästige, fortwährende Verkohlen des Stopfens am Kühler *E*.

1) Dissertation, München 1911.

2) Anleitung z. Darst. org. Präparate 1905, S. 63.

Aus dem Siedekolben *A* gelangen die Benzoldämpfe durch das Rohr *I* in das glühende Rohr *B* und werden hier zum Teil in Biphenyl, Wasserstoff und andere Produkte verwandelt. Das unveränderte Benzol gelangt nebst dem flüchtigen Biphenyl durch das Rohrstück *C* in den Kühler *E* und fließt dann durch Rohr *F*, dessen Mündung unter die Benzollösung taucht, in den Kolben *A* zurück. Das Rohr *K* gestattet dem gebildeten Wasserstoff den Austritt aus dem Apparat. *K* wird mit einer Waschflasche *G*, die als Blasenzähler funktioniert, verbunden. Das Rohr *L* führt von *G* zu einem am Boden stehenden größeren Gefäß.

Sollte sich aus irgend einem Grund das Rohr *B* verstopfen, so wird durch den Überdruck in *A* das Benzol durch *S* und *K* nach dem Sicher-

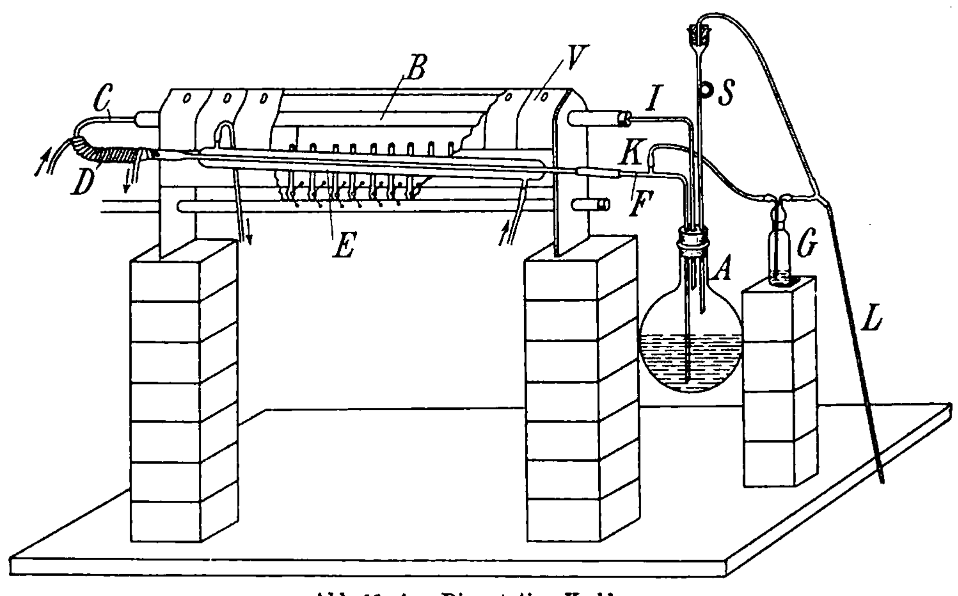


Abb. 16. Aus Dissertation Keller

heitsgefäß auf dem Boden geleitet, so daß keine Explosion und kein Brand entstehen kann.

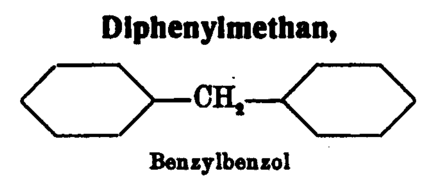
Der Apparat funktioniert kontinuierlich und braucht, wenn er richtig im Gang ist, d. h. wenn durch *G* pro Sekunde ungefähr 1 Blase entweicht, keine Aufsicht mehr.

Der Kolbeninhalt besteht nach 9—10 Stunden aus einer ziemlich konzentrierten Lösung von Biphenyl in Benzol. Man destilliert das Benzol am besten im Ölbade ab, wobei man bis 220° geht, und fraktioniert den Rückstand über freier Flamme. Den zwsichen 250 und 275° übergehenden Anteil, der in der Vorlage zu einer schwach gelblichen Kristallmasse erstarrt, kristallisiert man aus Alkohol um. Man erhält so das Biphenyl völlig rein. Für die meisten Zwecke ist übrigens die zwischen 250 und 275° übergehende Fraktion ohne weiteres rein genug.

Die Ausbeute hängt wesentlich von der Güte des angewandten Verbrennungsofens ab. Sie beträgt, wenn der Prozeß richtig geleitet wird, 180—200 g Biphenyl nach neunstündigem Erhitzen.

Eigenschaften: Große, glänzende Blätter (aus Alkohol) vom Schmp. 70,5°. Sdp. 254°. Sehr leicht löslich in Benzol und siedendem Alkohol. Bei 19,5° lösen 100 Teile Alkohol 9,98 Teile. Mit Wasserdampf nicht sehr leicht flüchtig.

Diphenylmethan,



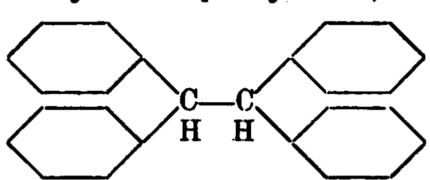
Benzylbenzol

Diphenylmethan erhält man nach der Methode von Friedel und Balsohn[1]) in folgender Weise:

Man vermischt in einem mit „Ansatzrohr nach Anschütz" (siehe Fig. 20, S. 407) und Rückflußkühler versehenen Kolben 100 g Benzylchlorid und 500 g trockenes Benzol und trägt in 5—6 Portionen 40 g in einer warmen Reibschale gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid ein. Nach dem Zusatz der letzten Portion läßt man noch eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln stehen, schüttelt die Flüssigkeit mehrmals mit Wasser tüchtig durch, hebt die Benzolschicht ab, trocknet und destilliert sie.

Eigenschaften: Aus langen, prismatischen Nadeln bestehende Kristallmasse vom Schmp. 26—27°. Sdp. 261—262°. Riecht angenehm nach Orangen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform.

sym-Tetraphenyläthan,



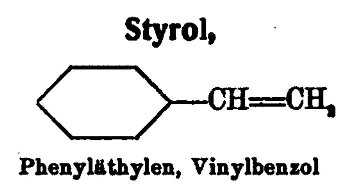
Zur Darstellung von sym. Tetraphenyläthan läßt man nach Norris, Thomas und Brown[2]) 3 g Diphenylbrommethan (siehe dort), 6 g granuliertes Zink und 15 ccm trockenen Essigester über Nacht stehen. Dann wäscht man das Produkt mit Wasser, trocknet, dampft ein und gibt wenig Alkohol hinzu. Die Kristallisation aus Benzol und Alkohol liefert 1,9 g des Kohlenwasserstoffes (95% der Theorie).

[1]) Bull. soc. chim. 33, 337.

[2]) Ber. 43 (1910) 2959.

Eigenschaften: Trimetrische Nadeln vom Schmp. 209° (korr. 211°). Kristallisiert aus Benzol mit 1 Mol. Benzol. Siedet unzersetzt bei ca. 380°. Löslich in 7 Teilen siedendem Benzol, 21 Teilen siedendem Eisessig, 128 Teilen siedendem Alkohol (von 95%).

Styrol,



Phenyläthylen, Vinylbenzol

I. Aus Zimtsäure

Für die Darstellung von Styrol empfiehlt sich folgende Methode von Fittig und Binder[1]):

Man übergießt fein gepulverte Zimtsäure in einer Stöpselflasche mit rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Beim Umschütteln bemerkt man, daß die Zimtsäure sich auflöst; man erhält aber niemals eine klare Lösung, weil schon nach kurzer Zeit Bromhydrozimtsäure sich aus der Flüssigkeit als weißes kristallinisches Pulver wieder abscheidet. Man läßt die Masse 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, saugt dann auf Glaswolle ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus.

Man übergießt nun die Substanz mit etwa der 10fachen Menge kalten Wassers und fügt etwas mehr Sodalösung hinzu, als zur Neutralisation erforderlich ist. Die Säure löst sich dabei, aber gleichzeitig tritt eine milchige Trübung ein, und nach kurzem Stehen sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine leicht bewegliche Ölschicht. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, wird das Öl abgehoben, entwässert und destilliert. Es geht alles bei 144—144,5° über.

II. Aus Phenyl-methyl-carbinol

Eine andere der zahlreichen Darstellungsmethoden besteht darin, daß man Phenyl-methyl-carbinol mittels eines geeigneten wasserabspaltenden Mittels dehydratisiert. Nach D. und P. Gauthier[2]) ist folgendes einfache Verfahren zweckmäßig: Man destilliert das genannte Carbinol langsam über 5% Natriumbisulfat, trennt das mit dem Kohlenwasserstoff übergegangene Wasser durch Dekantieren, trocknet die Flüssigkeit und rektifiziert sie durch fraktionierte Destillation. Ausbeute etwa 75% der theoretischen.

---

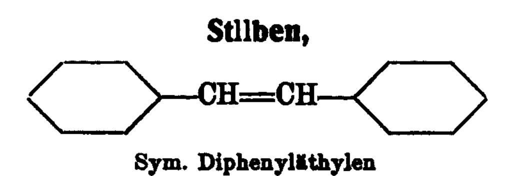
[1]) Ann. 195 (1879) 131.

[2]) Bull. soc. chim. (4) 53 (1933) 323.

Das für diese Darstellungsweise nötige Phenyl-methyl-carbinol (Sdp. 203°) ist mit guten Ausbeuten durch Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Benzaldehyd oder von Phenylmagnesiumbromid mit Acetaldehyd nach der üblichen Arbeitsmethode erhältlich.

Eigenschaften: Farblose, lichtbrechende Flüssigkeit, die ähnlich wie Benzol riecht; Sdp. 146°. Spez. Gew. 0,9074 (bei 20°). Unlöslich in Wasser. In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther. Verwandelt sich beim Stehen, besonders im Licht, in ein Polymeres.

Stilben,



Sym. Diphenyläthylen

Stilben läßt sich in befriedigender Ausbeute nach Hell[1]) in der Weise erhalten, daß man aus Benzylchlorid und Benzaldehyd nach der Grignardschen Methode Phenylbenzylcarbinol darstellt und aus diesem Wasser abspaltet.

Die Ausführung des Versuches gestaltet sich folgendermaßen: Man bringt 40 g Benzylchlorid mit der berechneten Menge von Magnesiumspänen unter Verdünnung mit dem 2fachen Volumen absoluten Äthers und unter Zusatz mehrerer Körnchen Jod in Reaktion. Sollte der Reaktionsverlauf nach Eintritt der Umsetzung zu stürmisch werden, so ist er durch Kühlung mit Eiswasser zu mäßigen, jedoch nur so weit, daß das Kochen der Flüssigkeit nie ganz aufhört. Das Magnesium löst sich fast ganz zu einer grünblauen, dicken, halbflüssigen Masse auf. Nach Beendigung der Umsetzung, die durch etwa 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade erzielt wird, läßt man durch einen Tropftrichter etwas weniger als die äquivalente Menge ($^3/_4$—$^4/_5$) Benzaldehyd langsam zulaufen, wobei unter starker Wärmeentwicklung aufs neue eine lebhafte Reaktion eintritt, die durch Kühlen mit kaltem Wasser gemäßigt werden muß. Man läßt das Gemisch dann einige Zeit stehen und zersetzt die entstandene Magnesiumverbindung, welche sich als eine weiße, pulvrige Masse abgesetzt hat, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Darauf wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung getrocknet und eingedampft.

Destilliert man den Rückstand nun unter gewöhnlichem Druck, so entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol eine gewisse Menge Stilben. Das Destillat enthält aber einen großen Teil des Carbinols unverändert. Es empfiehlt sich deshalb, die Substanz vor der Destil-

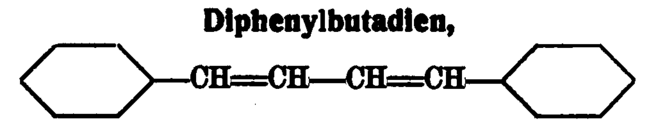
[1]) Ber. 37 (1904) 453.

lation mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden zu kochen und dann erst zu destillieren.

Gereinigt wird das Stilben durch Umkristallisieren aus Alkohol.

Eigenschaften: Monokline Kristalle vom Schmp. 124°. Sdp. 306—307°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Äther.

Diphenylbutadien,



Nach J. Thiele und Schleußner[1]) erhält man den Kohlenwasserstoff in verhältnismäßig reichlicher Menge, wenn man Zimtaldehyd und phenylessigsaures Natrium bei so hoher Temperatur durch Essigsäureanhydrid kondensiert, daß das Kondensationsprodukt im Entstehungszustand in Kohlensäure und Diphenylbutadien zerfällt.

42 g Zimtaldehyd werden mit 56 g phenylessigsaurem Natrium im Ölbade auf 230—240° (Badtemperatur) erhitzt. Sobald sich das Natriumsalz klar gelöst hat, läßt man im Laufe von $1^1/_4$ Stunden 60 g Essigsäureanhydrid eintropfen, wobei eine anfangs sehr lebhafte, später wegen des fallenden Siedepunktes geringere Kohlensäureentwicklung wahrnehmbar ist. Man erhitzt noch $^1/_4$ Stunde, zerstört das Anhydrid durch Zusatz von Wasser zur heißen Reaktionsmasse, kocht zweimal mit Wasser aus und löst den braunen, halbfesten Rückstand in Soda. Der ungelöste Kohlenwasserstoff wird durch mehrmaliges Ausäthern abgetrennt. Er kristallisiert aus seiner konzentrierten Ätherlösung größtenteils in gelblichen Blättchen aus (12—14 g), die durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig rein weiß mit schwach blauer Fluoreszenz erhalten werden. Die ätherischen Mutterlaugen werden eingedampft, worauf man den Rückstand durch Wasserdampf von Zimtaldehyd und anderen Beimischungen befreit. Dann nimmt man in Äther auf, wäscht mit Soda, dampft wieder ein und reinigt den zurückbleibenden braungefärbten Kohlenwasserstoff mit Ligroin, wobei er fast farblos wird. Aus den letzten Mutterlaugen scheidet schließlich konzentrierte warme alkoholische Pikrinsäurelösung langsam ein in Nadeln kristallisierendes rotes Pikrat ab, das schon beim Waschen mit Wasser oder Alkohol zersetzt wird. Man vervollkommnet die Zerlegung mit Ammoniak und reinigt den abgeschiedenen, noch recht unreinen Kohlenwasserstoff durch Destillation.

Eigenschaften: Weiße Blättchen mit schwach blauer Fluoreszenz. Schmp. ca. 147°; Sdp. ca. 350°. Wenig löslich in Äther, leicht in Alkohol.

---

[1]) Ann. 306 (1899) 199.

Phenylacetylen und Phenylvinyläthyläther,



Nach Nef[1]) werden 150 g ω-Bromstyrol, 132 g absoluter Alkohol und 150 g Atzkali (in Stücken) am Rückflußkühler 6—8 Stunden lang auf 130—135° erhitzt. Nach Zusatz von viel Wasser, Extrahieren mit Äther und Trocknen mit Chlorcalcium wird unter vermindertem Druck fraktioniert. Die unter 20 mm Druck höher als 60° siedenden Anteile werden, um vorhandenes Bromstyrol völlig zu entfernen, nochmals mit Ätzkali behandelt. Man erhält dann nur zwei Produkte, Phenylacetylen und Phenylvinyläthyläther; letzterer siedet unter 24 mm Druck bei 115°, so daß er durch fraktionierte Destillation vom Phenylacetylen leicht zu trennen ist.

1400 g Bromstyrol geben 480 g Phenylacetylen (60% der Theorie) (Sdp. 142—143°), und 190 g Phenylvinyläther (Sdp. 108—115° unter 18 mm Druok).

Nach Manchots[2]) Angaben erhält man Phenylacetylen auf folgende Weise in guter Ausbeute:

3 g ω-Bromstyrol werden mit 3 ccm absolutem Alkohol und 3 g in erbsengroße Stückchen zerstoßenem Ätzkali 3 Stunden unter Rückfluß im Ölbade auf 125—130° erhitzt. Darauf wird in Eiswasser gegossen, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum destilliert.

Ausbeute aus 50 g ω-Bromstyrol: 21 g Phenylacetylen vom Sdp. 44 bis 50° (14 mm) = 76% der Theorie. Bei höherem Erhitzen entstehen höher siedende Substanzen.

Eigenschaften: Phenylacetylen bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter Atmosphärendruck bei 142—143° siedet und bei 22° das spez. Gew. 0,927 besitzt. Sie liefert mit ammoniakalischer Silberoxydlösung und Kupferchlorürlösung explosive Verbindungen.

Phenylvinyläthyläther ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche unter Atmosphärendruck bei 217° siedet.

Tolan,

—C≡C—

Diphenylacetylen

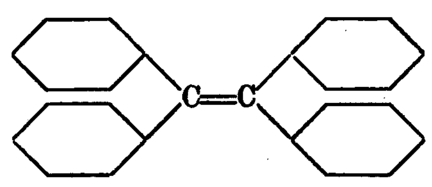
Zur Darstellung von Tolan kocht man nach Fittig[3]) Stilbenbromid mit überschüssigem alkoholischem Kali einige Zeit am Rück-

[1]) Ann. 168 (1873) 74. — [2]) Ann. 308 (1899) 268. — [3]) Ann. 387 (1912) 279.

flußkühler, gießt dann in Wasser, macht salzsauer und filtriert. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Blättchen oder Säulen vom Schmp. 60°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol. Addiert zwei und vier Halogenatome sowie Stickstoffdioxyd[1]).

Tetraphenyläthylen,

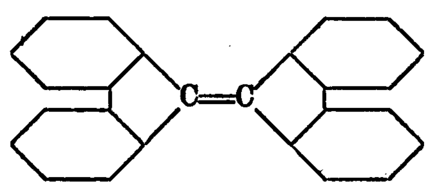


1. Zur Darstellung von Tetraphenyläthylen wird nach Norris, Thomas und Brown[2]) ein Gemisch von 50 g Diphenylmethan und 82 g Benzophenonchlorid am Rückflußkühler so lange erhitzt, als noch Salzsäure entweicht, was ungefähr 8 Stunden in Anspruch nimmt. Dann füllt man noch heiß in ein offenes Gefäß über und wäscht die beim Abkühlen erhaltenen Kristalle mit Äther aus, bis sie nahezu farblos erscheinen. Sie schmelzen dann bereits bei 220—222° und werden in einer Ausbeute von ca. 88% der Theorie erhalten. Durch Umkristallisieren aus siedendem Xylol wird die Substanz ganz rein und farblos.

2. Man erhitzt Diphenylbrommethan so lange auf ca. 220°, als Bromwasserstoff entwickelt wird, zieht mit warmem Alkohol aus und kristallisiert den Rückstand aus Xylol oder Eisessig um.

Eigenschaften: Spießige Kristalle vom Schmp. 221°. Sdp. 415—425°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol.

Dibiphenylenäthylen,



Dibiphenylenäthylen erhält man nach J. Schmidt und H. Wagner[3]) leicht auf folgende Weise:

2 g Fluorenondichlorid (s. dort) werden in 100 ccm Benzol gelöst;

[1]) Ber. 34 (1001) 619.

[2]) Ber. 43 (1910) 2968.

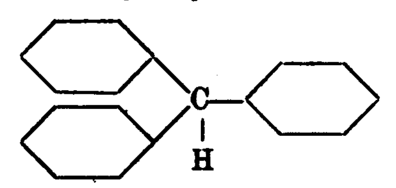
[3]) Ber. 43 (1910) 1796.

die farblose Lösung wird mit 4 g Kupferbronze (Naturkupfer C) versetzt und am Rückflußkühler 6 Stunden erhitzt, wobei sie sich allmählich dunkelrot färbt. Man filtriert heiß von überschüssigem Kupfer und von entstandenen Kupferchloriden ab und dampft das benzolische Filtrat möglichst vollständig ein. Hierbei hinterbleibt eine rote, ölige Masse, aus der sich allmählich rote Kristalle abscheiden. Diese werden auf Ton abgepreßt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Ausbeute 1 g.

Eigenschaften: Schön rote Nadeln vom Schmp. 186—187°.

Triphenylmethan,



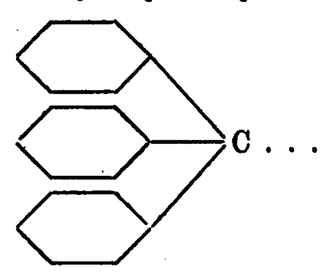
Triphenylmethan ist am einfachsten nach folgender Methode von J. Schmidlin und A. Garcia-Banus[1]) erhältlich: Man fügt zu einer Lösung von 10 g Triphenylcarbinol oder Triphenylchlormethan (s. S. 423) in 100 ccm Äthylalkohol allmählich unter Rühren 100 ccm konz. Schwefelsäure und reguliert die Geschwindigkeit des Zusatzes so, daß die Temperatur der Flüssigkeit 70—80° nicht übersteigt. Durch Bildung des Triphenylcarbinolsulfates tritt zunächst intensiv gelbe Farbe auf. Diese Farbe verschwindet aber bald wieder, und es beginnt die Ausscheidung von kristallisiertem Triphenylmethan. Durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Reaktion beendet. Man saugt den Kohlenwasserstoff nach dem Erhitzen ab und kristallisiert ihn aus Benzol um.

Aus der schwefelsäurehaltigen Mutterlauge läßt sich durch Eingießen in Wasser noch einiges Triphenylmethan ausscheiden. Dieses Produkt ist aber weniger rein.

Eigenschaften: Glänzende dünne Blättchen vom Schmp. 92° Leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und in Eisessig. Darf mit konzentrierter Schwefelsäure keine Gelbfärbung geben (Gehalt an Triphenylcarbinol).

[1]) Ber. 45 (1912) 3188.

Triphenylmethyl,



Die Darstellung von Triphenylmethyl geschieht zweckmäßig nach folgender Methode von Schlenk und Weickel[1]):

Man bedient sich der in Abb. 17 wiedergegebenen Apparatur von Schmidlin[2]), die ein bequemes Arbeiten unter Ausschluß von Luft

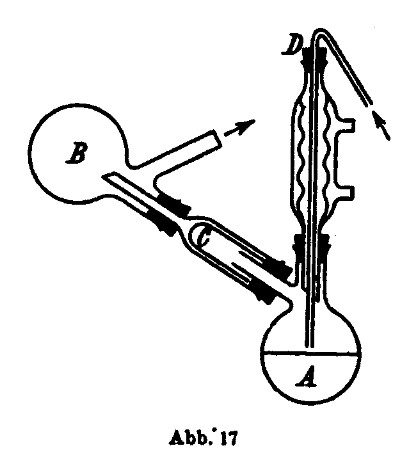


Abb. 17

ermöglicht. Sie besteht aus 2 Destillierkolben *A* und *B* mit seitlichen, nach oben gerichteten Ansätzen. Auf Kolben *A* sitzt luftdicht verbunden ein kleiner, intensiv wirkender Wasserkühler, durch dessen Kühlrohr die Glasröhre *D* (zum Einleiten von Kohlensäure) geführt ist. Man benützt zunächst nur diesen Teil des Apparates, nimmt *B* und *C* ab und verschließt den seitlichen Ansatz von *A* durch einen gut schließenden Stopfen. In den Kolben *A* bringt man 20 g Triphenylchlormethan und 40 g Kupferbronze (Naturkupfer C)[3]), und verjagt dann die Luft durch Einleiten eines trockenen, mittels glühenden Kup-

---

1) Ann. 372 (1910) 17.

2) Ber. 41 (1908) 423.

3) Die Kupferbronze des Handels enthält gewöhnlich Fett und Feuchtigkeit. Sie muß für obigen Zweck dadurch vorbereitet werden, daß man sie einige Stunden in einem Kolben in einer Wasserstoffatmosphäre auf 250° erhitzt (Metallbad).

fers von Sauerstoff vollständig befreiten Stromes von Kohlendioxyd. (Der Stopfen bei *D* wird durch Einhängen einer Haarnadel an einem festen Aufsitzen auf der Kühlerröhre verhindert.) Ist dies geschehen, so gießt man von oben durch den Kühler 150 ccm trockenes, tiophenfreies Benzol ein und erwärmt nach tüchtigem Durchschütteln, so daß das Kupfer am Boden nicht zusammenbackt, unter fortgesetztem langsamem Überleiten von Kohlensäure $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei sehr bald intensiv gelb infolge der Bildung von Triphenylmethyl. Nach Ablauf der angegebenen Zeit wird die Flamme entfernt, der Stopfen bei *D* nach Wegnahme der Haarnadel fest auf den Kühler gesetzt, während der Stopfen, welcher den seitlichen

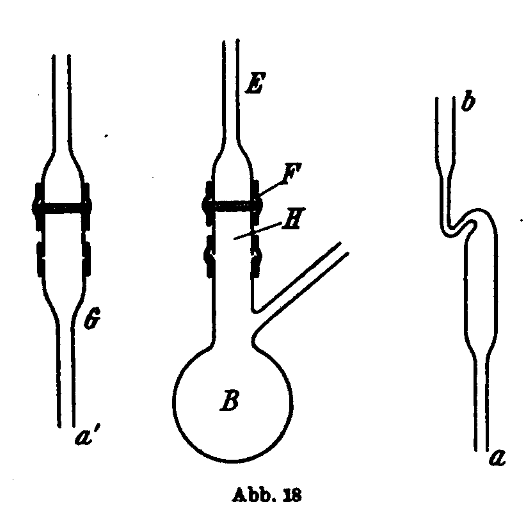


Abb. 18

Ansatz von *A* vorher verschloß, entfernt und der Vorstoß *C* mit Kolben *B* in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise angebracht wird. Der Vorstoß *C* enthält ein durch Faltung in die Form eines Soxhletfilters gebrachtes Filter aus gehärtetem[1]) Filtrierpapier. Die eingeleitete Kohlensäure entweicht nun nicht mehr bei *D*, sondern streicht durch *C* und *B*. Sind durch etwa $^1/_4$ Stunde langes Durchleiten von Kohlensäure auch die neu angeschlossenen Gefäße luftfrei gemacht, so gießt man durch vorsichtiges Neigen des Apparates die Flüssigkeit von *A* durch das Filter *C* nach *B* hinüber. Man setzt nun den Kohlensäurestrom am seitlichen Ansatz von *B* an, nimmt den Apparat auseinander und engt die Lösung im Kohlensäurestrom auf etwa 50 ccm ein. Dann fügt man 70 ccm Essigester hinzu, worauf sich Triphenylmethyl (mit Kristallessigester) in schönen Kristallen abscheidet.

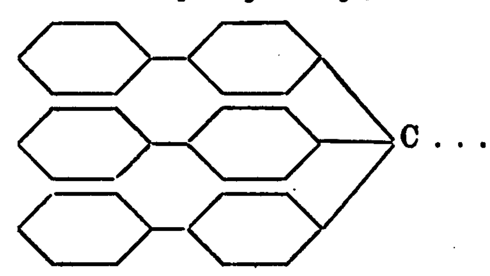
[1]) Gewöhnliches Filtrierpapier hält die Kupferbronze nicht vollständig zurück.

Da das Triphenylmethyl auch in festem Zustand nicht unempfindlich ist gegen Sauerstoff, so muß auch seine weitere Isolierung unter Kohlendioxyd geschehen. Dazu bedient man sich der in Abb. 18 abgebildeten Vorrichtung von Schlenk und Weickel. Diese Filtriervorrichtung besteht aus einem kleinen Glaszylinder *H* und einem kurzen Vorstoß *E*, zwischen welche eine Filterplatte *F* und ein Papierfilter in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise mit Gummischlauch eingeklemmt ist. Diese Vorrichtung wird mit einem Stückchen Schlauch an das Kölbchen *B* luftdicht angeschlossen. Zum Auffangen des Filtrates dient eine Saugflasche, die mit *E* verbunden wird.

Durch Umdrehen des Kolbens *B* kommt die in ihm enthaltene Flüssigkeit samt den ausgeschiedenen Kristallen auf das Filter, wo die Flüssigkeit abtropft. (Um die Mutterlauge möglichst zu entfernen, empfiehlt es sich übrigens, einen Druckball in die Kohlensäureleitung einzuschalten, wie er für die Darstellung von Phenylbiphenylketonkalium (s. dort) beschrieben und abgebildet ist.) Ist die Flüssigkeit vom Filter ganz abgetropft, so entfernt man die Saugflasche und setzt an ihrer Stelle einen Kohlensäurestrom an den Vorstoß *E* an; dann wird auch der Kolben *B* entfernt und an seine Stelle ein kurzer Vorstoß *G* angebracht. Um das auf dem Filter befindliche Triphenylmethyl zu trocknen, bringt man unter fortgesetztem Durchleiten von Kohlensäure die ganze Vorrichtung in ein Luftbad von 60—80°. Ist Gewichtskonstanz erreicht, so wird das Röhrchen *a b* auf *G* mittels eines Stückchens Schlauch (*a* auf *a'*) befestigt und durch vorsichtiges Klopfen das Triphenylmethyl in das Gläschen hinübergeschüttelt. Dann wird, wenn die Substanz gleich weiter verarbeitet werden soll, das Röhrchen durch kleine Gummistopfen bei *a* und *b* verschlossen. Will man das Präparat länger aufbewahren, so schmilzt man, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, das Röhrchen oben und unten ab.

Eigenschaften: Triphenylmethyl ist in festem Zustand (frisch dargestellt) farblos und dimolekular (Hexaphenyläthan). In ca. 1proz. Lösung ist es zu etwa 5—10% dissoziiert in freie Triphenylmethylradikale und deshalb intensiv gelb gefärbt. Es ist ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Äther, Aceton, Essigester, noch weniger in Gasolin und Ligroin. Die Lösungen absorbieren aus der Luft begierig Sauerstoff unter Ausscheidung von Triphenylmethylsuperoxyd, $(C_6H_5)_3 \vdots C \cdot O \cdot O \cdot C \vdots (C_6H_5)_3$.

Tribiphenylmethyl,



Zur Darstellung von Tribiphenylmethyl verfährt man nach Schlenk und Weickel[1]) folgendermaßen: Man kocht 2 g Tribiphenylchlormethan (s. dort), gelöst in 50 ccm thiophenfreiem trockenen Benzol, mit 5 g Kupferbronze (Naturkupfer C) unter einer luftfreien Kohlendioxydatmosphäre 20—25 Minuten lang, wobei sich die Flüssigkeit anfangs blaugrün, mit zunehmendem Gehalt an Tribiphenylmethyl aber in der Durchsicht ausgesprochen violettrot, zuletzt geradezu violettschwarz färbt. Dann wird die Flüssigkeit durch ein Soxhletfilter aus gehärtetem Filtrierpapier filtriert und unter Kohlensäure auf dem Wasserbade eingedampft. Läßt man die auf etwa 5 ccm eingeengte Lösung erkalten, so erstarrt sie zu einem Brei von schönen schwarzen Kristallnadeln. Da die Substanz in dieser Form nur schwierig auf ein Filter gebracht werden kann, so ist es zweckmäßig, nur bis zu einem Volumen von etwa 15 ccm einzudampfen und dann etwa 50 ccm trockenes Gasolin zuzusetzen. Das Tribiphenylmethyl ist in Gasolin nur wenig löslich und scheidet sich körnig-kristallinisch (grünschwarz) aus. Nach dem Gasolinzusatz läßt man das Kölbchen eine Viertelstunde in Eiswasser stehen und filtriert dann unter Luftabschluß.

Ausbeute etwa 1,4 g.

Alle diese Operationen müssen bei peinlichem Luftausschluß unter einer Kohlendioxydatmosphäre ausgeführt werden. Die Apparatur und die einzelnen Manipulationen sind ganz dieselben, wie bei der Darstellung von Triphenylmethyl (s. S. 393), weshalb hier nur darauf verwiesen sei.

Eigenschaften: In ganz trockenem Zustand ist das frisch dargestellte Tribiphenylmethyl ein lockeres Kristallpulver, das in der Farbe etwa pulverigem Chromoxyd gleicht. Es schmilzt (unter Kohlendioxyd im geschlossenen Röhrchen) bei 186° zu einer dunklen Masse zusammen. In den gewöhnlich gebrauchten organischen Lösungsmitteln ist es mehr oder weniger löslich (sehr wenig in Gasolin); die Lösungen sind

[1]) Ann. 372 (1910) 2.

in der Durchsicht tief violett und tingieren grünlich. Von Luftsauerstoff werden die Lösungen augenblicklich entfärbt unter Bildung von Tribiphenylmethylsuperoxyd.

Inden,

CH
‖
CH
C
H_2

Die Darstellung von reinem Inden aus dem technischen Produkt gelingt nach Weißgerber[1]) leicht durch Darstellung der Natriumverbindung dieses Kohlenwasserstoffes und Zerlegung derselben mittels Wasser. Die Herstellung dieser Natriumverbindung gelingt durch Einwirkung von Natriumamid, oder besser von Natriummetall in Gegenwart von Ammoniak.

Man trägt in technisches Roh-Inden annähernd die berechnete Menge Natrium ein, erwärmt unter ständigem guten Rühren (Turbine!) 5—6 Stunden auf 120—130° und leitet gleichzeitig einen langsamen Strom Ammoniak durch das Reaktionsgemisch. Es bildet sich dann ohne Schwierigkeit das sehr luftempfindliche Indennatrium. Zur Entfernung aller nicht an Natrium gebundenen Kohlenwasserstoffe erhitzt man dann bei 20—30 mm Druck auf etwas über 100°. Die hinterbleibende, erstarrende Masse wird in Wasser eingetragen, wo sie sofort zu Inden und Alkalilauge wird. Das Inden wird im Dampfstrom abgeblasen und dann fraktioniert.

Eigenschaften: Öl vom Sdp. 182°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —2°.

Hydrinden,

CH_2
|
CH_2
CH_2

Indan

Hydrinden läßt sich durch katalytische Hydrierung von Inden oder von α-Hydrindon leicht gewinnen.

[1]) Ber. 42 (1909) 569.

I. Aus Inden

Nach J. v. Braun[1]) verfährt man folgendermaßen:

In eine methylalkoholische Lösung von Inden wird bei Gegenwart von Palladiumchlorür unter Schütteln Wasserstoff eingeleitet; der Kohlenwasserstoff verschluckt das Gas erst sehr langsam, dann schneller und nach etwa $^1/_2$—$^3/_4$stündigem Schütteln wächst die Absorptionsfähigkeit so, daß man in einem Tag die für 1 kg nötigen fast 200 Liter Wasserstoff bequem einpressen kann. Man fällt mit Wasser, flockt das Palladium aus, nimmt mit Äther auf, zerstört das nur in geringer Menge vorhandene Inden mit konz. Schwefelsäure und treibt das Hydrinden mit Wasserdampf über.

Ausbeute 80%.

II. Aus Hydrindon

Nach N. D. Zelinsky, K. Packendorf und L. Leder-Packendorf[2]) werden 5 g α-Hydrindon (s. folgendes Präparat) in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 0,5 g Platin-Aktivkohle (= 0,05 g Platin) und 2 ccm Palladiumchloridlösung (= 0,05 g Palladium) versetzt und in der üblichen Weise mit Wasserstoff hydriert. Nach etwa 1 Stunde ist die Wasserstoffaufnahme beendet. Man dampft nach dem Filtrieren der Flüssigkeit den Alkohol ab und destilliert den Rückstand über Natrium.

Eigenschaften: Öl vom Sdp. 176—176,5° (korr.). Spez. Gew. 0,957 bei 15°.

α-Hydrindon,

CH_2

CH_2

C

O

α-Indanon

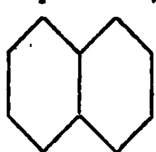
Die Darstellung von α-Hydrindon läßt sich nach folgender Vorschrift von J. Thiele[3]) ohne Schwierigkeit und mit fast theoretischer Ausbeute ausführen: 50 g Aluminiumchlorid werden in einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben mit etwas Petroläther versetzt. Unter Erwärmen auf schwach siedendem Wasserbad und unter kräftigem Umschütteln läßt man hierzu eine Lösung von 50 g Hydrozimtsäurechlorid in 100 g desselben Petroläthers zutropfen. Die Reaktionsmasse wird bald braun. Es bildet sich zunächst eine ölige Ausscheidung; diese kristallisiert dann plötzlich. Zur Beendigung der Reak-

[1]) Ber. 51 (1918) 291; 55 (1922) 1681. — [2]) Ber. 67 (1934) 301. — [3]) Ann. 376 (1910) 271.

tion wird unter kräftigem Umschütteln weiter erhitzt, bis die Kristallmasse wieder zerflossen ist, woranf man die gebildete Aluminiumchlorid-Doppelverbindung mit kaltem Wasser zersetzt. Man destilliert den Petroläther ab und unterwirft den Rückstand der Dampfdestillation. Das dabei entstandene Destillat wird mit Natriumsulfat gesättigt und mit Äther extrahiert, der beim Verdampfen das Hydrindon als ein bald kristallisierendes Öl in ganz reinem Zustand hinterläßt.

Eigenschaften: Nädelchen (aus Wasser) oder Platten (aus Petroläther) vom Schmp. 41°; Sdp. 243—245°. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Naphthalin,



Naphthalin ist ein Produkt der Großtechnik, das im Handel in absoluter Reinheit zu erhalten ist.

Eigenschaften: Eigenartig riechende Blättchen vom Schmp. 80°. Sdp. 218,2° bei 760 mm Druck. Sublimiert bereits weit unterhalb des Siedepunktes. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, etwas weniger in kaltem Alkohol; mit siedendem Alkohol in allen Mengenverhältnissen mischbar. Als scharfe Prüfung auf Reinheit empfiehlt W. Smith[1]) folgendes Verfahren: Man schmilzt in einem kleinen Porzellantiegel etwa 1,5 g kristallisiertes Antimontrichlorid und läßt eine kleine Menge Naphthalin auf den inneren Rand des Tiegels fallen. Die Substanz schmilzt und wird von der Flüssigkeit aufgenommen. Ist das Naphthalin nicht vollkommen gereinigt, so tritt eine karmoisinrote Färbung auf, andernfalls bleibt die Schmelze farblos.

1,2-Dihydronaphthalin,

H
C
CH
CH_2
C
H_2

1,2-Dialin

In 1- und 2-Stellung hydriertes Naphthalin läßt sich in reiner Form aus Dibromtetralin durch Abspalten des Broms mittels verkupfer-

[1]) Ber. 12 (1879) 1420.

tem Zinkstaub erhalten. Man verfährt nach F. Straus und Ekkard [1]) folgendermaßen: Zur Gewinnung von Dibromtetralin wird Tetralin unter Erhitzen auf dem Wasserbad mit 4 Atomen Brom so schnell versetzt, als das Brom verschwindet. Bei 150 g Kohlenwasserstoff und 365 g Brom beträgt die Zeitdauer etwa 30 Minuten [2]). (Zusatz von 1 Mol. Brom genügt nicht, weil die Bromierung nicht einheitlich verläuft.) Das Reaktionsprodukt wird dann mit Eiswasser durchgeschüttelt und bleibt einige Stunden unter Eiswasser stehen, wobei es erstarrt. Nun wird die entstandene Kristallmasse vom anhängenden Wasser möglichst befreit, scharf abgesaugt (wobei viel ölige Substanz durch das Filter geht), dann auf Ton gepreßt und schließlich aus $^1/_2$ Gewichtsteil Petroläther umkristallisiert.

Zur Überführung des Dibromids in 1,2-Dihydronaphthalin löst man 60 g Bromid in 200 ccm Äther und 30 ccm Alkohol, versieht das Gefäß mit einem Rückflußkühler und gibt unter gelinder Außenkühlung 100 g verkupferten Zinkstaub in kleinen Anteilen hinzu. Dann wird noch $^3/_4$ Stunden gekocht. Das Reaktionsgemisch versetzt man nach dem Erkalten mit Wasser; man trennt das Zink und die wässerige Lösung ab und unterwirft das braune Rohprodukt der fraktionierten Vakuumdestillation. Ausbeute: 85% der theoretischen, bezogen auf das Dibromtetralin.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit mit naphthalinähnlichem durchdringendem Geruch. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform usw., unlöslich in Wasser. Luftbeständig. Entfärbt Permanganat (soda-alkalisch) sofort. Schmp. —7°. Sdp. 89—90° (24 mm).

Tetralin,

H_2 C, CH_2, CH_2, C H_2

Tetrahydronaphthalin

Tetralin wird großtechnisch dargestellt. Die wesentlichen Verunreinigungen des Handelsproduktes sind Naphthalin und Dekalin.

Über die Reinigung macht G. Schröter [3]) folgende sach-

[1]) Ann. **444** (1925) 154.

[2]) Vgl. J. v. Braun und G. Kirschbaum, Ber. **54** (1921) 601.

[3]) Ann. **426** (1922) 16.

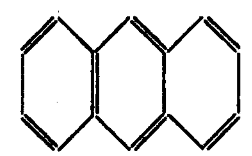
kundige Angaben: Durch sorgfältige Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck und noch besser unter vermindertem Druck gelingt es zwar, die kleinen Verunreinigungen des technischen Tetralins fast vollkommen zu entfernen. Um aber absolut reines Tetralin zu gewinnen. verfährt man so, daß man den Kohlenwasserstoff sulfoniert, die Sulfonsäure als Natriumsalz isoliert und nachträglich wieder spaltet.

Beim Eintragen von Tetralin in Schwefelsäure entwickelt sich spontan Wärme, und es bildet sich hauptsächlich 2-Tetralinsulfonsäure, die beim Erkalten des Sulfonierungsgemisches auskristallisiert. Beim Eintragen des Gemisches in überschüssige Kochsalzlösung scheidet sich das Natriumsalz fast quantitativ ab. Dieses Salz wird durch Umkristallisieren aus heißer Kochsalzlösung gereinigt.

234 g von so gereinigtem Tetralin-natriumsulfonat (1 Mol.) werden mit 130 ccm 72proz. Schwefelsäure gemischt und im Ölbad auf 180 bis 200° erhitzt. Nun leitet man durch die verflüssigte Substanz einen auf die gleiche Temperatur erhitzten Wasserdampfstrom. Neben etwa 10 Teilen Wasser verdichtet sich in der Vorlage 1 Teil Tetralin. Ausbeute rund 80% der theoretischen. Das Öl wird mittels Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert. Es siedet unter 25 mm Druck konstant bei 100—101°, unter 755 mm Druck bei 206,5° (korr.).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von aromatischem xylolähnlichem Geruch. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform usw., unlöslich in Wasser. Luftbeständig. Beständig gegen Permanganat. Sdp. 206—207° (760 mm).

Anthracen,



Das Anthracen ist ein Produkt der Großtechnik.

Zur Reinigung von rohem Anthracen empfiehlt Zeidler[1]) folgendes Verfahren: Das Rohanthracen wird mit Essigester zu einem dünnen Brei angerührt, das Gemenge 24—48 Stunden lang in gelinder Wärme digeriert, das Flüssige dann abgesaugt und das Produkt mit kaltem Essigester so lange ausgewaschen, als das Filtrat noch bräunlich erscheint. Man löst dann in Eisessig, wobei ein bedeutend schwerer löslicher Rückstand hinterbleibt, und sublimiert das auskristallisierte Anthracen oder reinigt es durch Umkristallisieren aus Anilin.

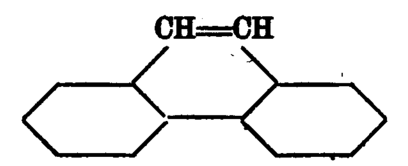
[1]) J. B. 1875. 403.

Eigenschaften: Blättchen oder monokline Tafeln, die in reinem Znstand violette Fluoreszenz zeigen. Schmp. 216°. Es lösen bei 15° 100 Teile

Alkohol (spez. Gew. 0,800) . .	0,591	Teile	Anthracen
„ („ „ 0,880) . .	0,491	„	„
„ („ „ 0,840) . .	0,561	„	„
Äther	1,175	„	„
Chloroform	1,788	„	„
Schwefelkohlenstoff	1,478	„	„
Eisessig	0,444	„	„
Benzol	1,661	„	„
Ligroin	0,894	„	„

100 Teile Tolnol lösen bei Siedehitze 12,94 Teile Anthracen.

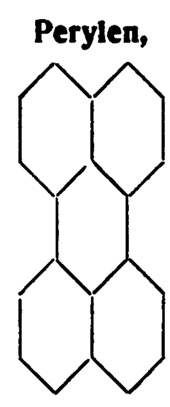
Phenanthren,



Das tecbniscbe Phenanthren enthält als Hauptverunreinigung Anthracen. Zur Reindarstellung empfiehlt sich folgende Methode: Man vermischt heiße alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen Phenanthren und Pikrinsäure, läßt die Mischung einige Stunden stehen, saugt das fast vollständig abgeschiedene Phenanthrenpikrat ab und wäscht mit eiskaltem Alkohol aus. Dann bringt man die Substanz in einen großen Scheidetrichter, überdeckt sie mit Äther und schüttelt so lange mit verdünntem wässerigen Ammoniak kräftig durch, bis das Phenanthrenpikrat vollständig zerlegt ist. Die ätherische Lösung wird darauf mit verdünnter Schwefelsäure und mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Den Rückstand kristallisiert man aus wenig heißem Toluol um.

Eigenschaften: Monokline Tafeln oder Blättchen vom Schmp. 99°. Sdp. 340°. Sublimiert schon bei ziemlich niedriger Temperatur. 100 Teile absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Teile, bei Siedehitze 10,08 Teile. 100 Teile Toluol lösen bei 16,5° 33 Teile. In jedem Verhältnis löslich in kochendem Toluol. Leicht löslich in kaltem Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Perylen,



Nach einem von F. Hansgirg und A. Zinke[1]) ausgearbeiteten Verfahren werden 25 g 2,2'-Dioxy-1,1'-Dinaphthyl mit 25 g Phosphorpentachlorid und 25 g sirupdicker phosphoriger Säure verrieben. Man bringt die breiartige Masse in eine ziemlich geräumige Retorte und erwärmt zunächst langsam mit der leuchtenden Flamme eines Bunsenbrenners. Die Masse schmilzt unter Aufschäumen und lebhafter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Man geht nun mit der Temperatur rasch höher, indem man die Bunsenflamme durch Luftzufuhr heißer macht. Nach kurzer Zeit (bei ungefähr 350°) entwickelt sich Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft von selbst entzündet. Nachdem die Phosphorwasserstoff-Flamme erloschen ist, erhitzt man mit entleuchteter Flamme und destilliert das Reaktionsprodukt ab. Zuerst geht ein gelb gefärbtes Öl über, das im wesentlichen aus β-Dinaphthylenoxyd besteht. Wenn sich im Retortenhalse rötlichgelbe Dämpfe mit oft prachtvoller bläulicher Fluoreszenz zeigen, wechselt man die Vorlage. Das Perylen destilliert nun als dunkles, rotgelbes, rasch zu Kristallen erstarrendes Öl über. Aus der zweiten Fraktion gewinnt man das reine Perylen durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig, eventuell unter Zusatz von Tierkohle.

Einfacher soll Perylen nach A. Zincke und R. Dengg[2]) dadurch erhalten werden, daß man 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl (1 Teil) mit Aluminiumchlorid (4 Teile) innig verreibt und das Gemenge 1 Stunde auf 140—150° erhitzt. Das mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekochte Rohprodukt wird durch Umfällen aus Eisessig gereinigt und ist wahrscheinlich 1,12-Dioxyperylen. Durch Zinkstaubdestillation läßt es sich in Perylen verwandeln.

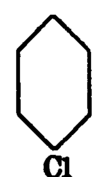
Eigenschaften: Bronzeglänzende Blätter (aus Benzol), die, rasch erhitzt, bei 264—265° schmelzen. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, etwas weniger leicht in Benzol, ziemlich

[1]) Monatsh. 40 (1919) 403.

[2]) Monatsh. 43 (1922) 125.

schwer in Eisessig, sehr schwer in Äther, Alkohol und Aceton; unlöslich in Ligroin. Die Lösungen sind in verdünntem Zustand gelb, in konzentrierterem rotgelb gefärbt und zeigen in starker Verdünnung blaue Fluoreszenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst langsam mit tief rotvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Perylen in gelben Flocken unverändert wieder aus.

Chlorbenzol,



Phenylchlorid

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man zur Darstellung von Chlorbenzol (nach der Sandmeyersehen Reaktion) folgendermaßen:

Man kocht 500 g kristallisiertes Kupferchlorid mit 250 g Kupferdrehspänen, 2 Liter roher Salzsäure und 500 ccm Wasser in einem Kolben von ungefähr 4 Liter Inhalt bis zum Hellwerden der anfangs dunkel schwarzgrünen Flüssigkeit und läßt diese Kupferchlorürlösung im lose bedeckten Kolben erkalten.

Nun rührt man in ein durch kaltes Wasser von außen gekühltes Gemisch von 930 g Anilin und 1 Liter Wasser 1 Liter rohe Salzsäure ein und gießt diese nicht zu warme Lösung von Anilinchlorhydrat in einen Holzbottich oder Tontopf von etwa 25 Liter Inhalt, der mit 6 Liter kaltem Wasser beschickt ist. Hier setzt man der Lösung noch 1,5 Liter rohe Salzsäure und 7 kg fein geschlagenes Eis zu. Sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, läßt man, während noch viel Eis in der Flüssigkeit herumschwimmt, eine Lösung von 690 g Natriumnitrit in 5 Liter Wasser (am besten mittels eines Heberohres) in dickem Strahle unter gutem Umrühren rasch einlaufen. Die Temperatur darf während dieser Operation 10° nicht übersteigen. Sollte nach dem Einfließen der Nitritlösung Jodkaliumstärkepapier von der Lösung nicht deutlich gebläut werden, so muß man noch etwas Nitrit zusetzen.

Die erkaltete Kupferchlorürlösung hat man inzwischen mit 1 kg zerschlagenem Eis in einen großen Topf von 30 Liter Inhalt gebracht, zu ihr läßt man sofort die Diazolösung aus einem Heberohre in raschem Strome einlaufen, wobei man mit einem Holzlöffel gut umrührt.

Anfangs scheidet sich gelbes Diazobenzolkupferchlorür ab, bald

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

aber zersetzt sich die feste Verbindung wieder und es entweicht lebhaft Stickstoff. Man überläßt die Flüssigkeit im zugedeckten Gefäß bis zum nächsten Tage der Ruhe. Das Chlorbenzol hat sich dann als schweres Öl am Boden abgesetzt; man entfernt die überstehende Flüssigkeit mittels eines Hebers, bringt das Chlorbenzol in einen Kolben und unterwirft es der Wasserdampfdestillation. Zur weiteren Reinigung wäscht man das überdestillierte Öl mit Natronlauge, läßt es einige Zeit über gepulvertem Ätzkali stehen und destilliert. Man erhält ca. 828 g reines Chlorbenzol (74% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 131,8—131,9° (bei 757 mm Druck) und dem Schmp. —45°. Die Verbindung besitzt bei 20° das spez. Gew. 1,107.

Hexachlorbenzol,

Cl
Cl Cl
Cl Cl
Cl

Perchlorbenzol

In Anlehnung an eine Vorschrift von Page[1]) empfiehlt H. Erdmann[2]) zur Darstellung von Hexachlorbenzol folgende Methode:

In eine beschlagene Retorte mit Tubus von ca. 1 Liter Inhalt bringt man 100 ccm Benzol und 10 g wasserfreies Eisenchlorid. Durch den Tubus der Retorte führt ein Gaszuleitungsrohr mit feinen Öffnungen, während der Hals der Retorte mit einem Rückflußkühler verbunden ist.

Nun leitet man Chlor ein, ohne zunächst die Retorte zu erhitzen; läßt die anfangs sehr lebhafte Reaktion nach, so erwärmt man auf einem Volhardschen Gasofen. Das entweichende Chlorwasserstoffgas fängt man am besten in zwei mit wenig Wasser gefüllten Wulffschen Flaschen auf. Dieselben sind so verbunden, daß ein Zurücksteigen der Flüssigkeit ausgeschlossen ist. Das Einleiten des Chlors wird so lange fortgesetzt, bis die Entwicklung von Chlorwasserstoff aufhört. Dann entfernt man den Kühler, stellt die Retorte so, daß der Retortenhals nach unten geneigt ist und destilliert das Hexachlorbenzol ab.

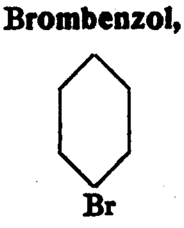
Durch Umkristallisieren aus Benzol erhält man das Hexachlorbenzol rein.

[1]) Ann. 225 (1884) 200.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Eigenschaften: Lange, dünne Prismen vom Schmp. 226° bis 227°. Die Substanz siedet bei 326° und besitzt bei 23,5° das spez. Gew. 2,044. Sie ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter löslich in Benzol, namentlich in heißem.

Brombenzol,



Phenylbromid

Brombenzol kann dargestellt werden durch direkte Bromierung von Benzol unter Anwendung von Eisenspänen als Katalysator, oder aus Anilin nach der Sandmeyersehen Reaktion.

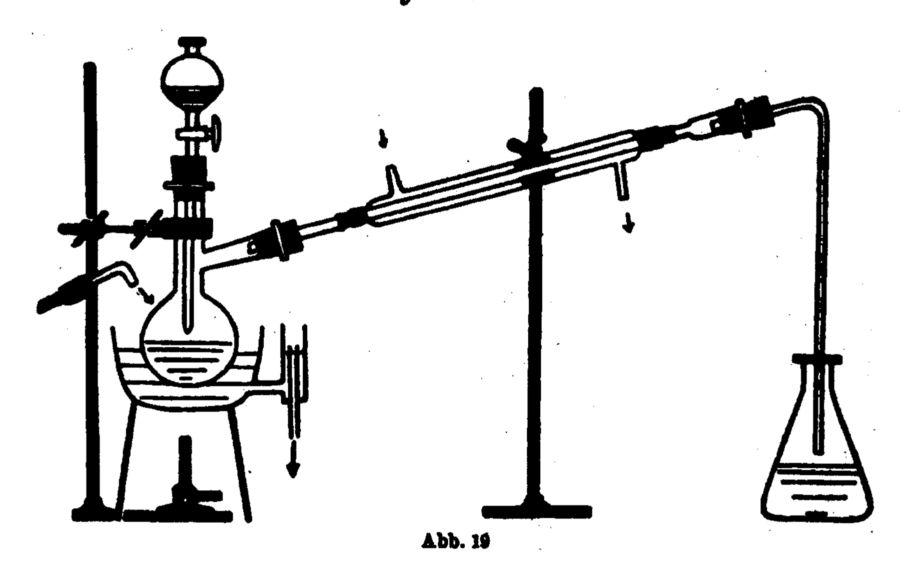


Abb. 19

I. Direkte Bromierung von Benzol

Nach Heule[1]) verfährt man in folgender Weise:

Unter Kühlung mit fließendem Wasser läßt man zu 120 ccm Benzol (Überschuß) und 2 g Eisenfeilspänen (als Bromüberträger) in einem mit Kühler versehenen Bromierungskolben 50 ccm Brom langsam zutropfen (s. Abb.). Nach einigen Minuten beginnt lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff, der in Wasser aufgefangen wird. Das Rohr muß ca. 1 cm über dem Flüssigkeitsspiegel enden. Nach etwa 1 Stunde

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

wird die zuletzt träge Reaktion durch kurzes Erwärmen im Wasserbade beendet. Man schüttelt die Flüssigkeit nun mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser, trocknet sie mit geschmolzenem Chlorcalcium und destilliert sie mit einem Fraktionieraufsatz. Die bei 140—170° übergehende Fraktion liefert bei erneuter Destillation 95 g Monobrombenzol vom Sdp. 154—160°. Der Rückstand ist p-Dibrombenzol.

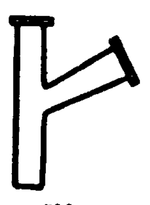


Abb. 20

Anstatt des auf S. 406 skizzierten Rundkolbens mit angeschmolzenem, aufwärts gerichteten Rohr läßt sich auch ein kurzhalsiger Kolben verwenden, in den man ein Aufsatzrohr nach Anschütz (s. Abb.) mittels eines Korkstopfens einsetzt.

II. Darstellung nach der Sandmeyerschen Methode

Zur Überführung von Anilin in Brombenzol empfiehlt sich folgendes Verfahren von H. Erdmann[1]).

400 g Kupferdrehspäne werden mit 500 ccm Wasser übergossen und mit 135 ccm Brom versetzt, wobei eine energische Einwirkung nicht stattfindet; diese tritt erst ein, wenn man etwas festes Bromkalium zugibt. Man verhindert durch äußere Kühlung mit Wasser die Verflüchtigung des ins Sieden geratenden Broms und gibt größere Mengen von Bromkalium, im ganzen 600 g, erst dann zu, wenn die anfangs sehr heftige Reaktion nachläßt. Das zunächst entstandene Kupferbromid geht unter spontaner Erwärmung leicht in Bromür über, welches in Verbindung mit dem Bromkalium in Lösung bleibt. Um die Reduktion zu vervollständigen, gibt man noch 125 ccm Schwefelsäure und 125 ccm Wasser zu und kocht etwa eine Viertelstunde am Rückflußkühler, bis eine Probe der braunen undurchsichtigen Flüssigkeit durch Wasser weiß und vollständig gefällt wird.

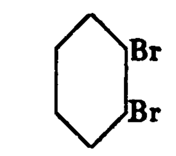
Während die Kupferbromürlösung am Rückflußkühler erhitzt wird, bereitet man sich nach folgender Vorschrift eine Lösung von Diazobenzolsulfat: 460 g Anilin werden in eine Mischung von 350 ccm konz. Schwefelsäure und 2 Liter Wasser eingetragen; der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat wird nach dem Wiedererkalten mit 3 Liter Wasser verdünnt. Man fügt dann noch 4 kg fein zerschlagenes Eis hinzu und läßt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 340 g Natriumnitrit in 3 Liter Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung auch nach 5 Minuten langem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Ohne irgend Zeit zu verlieren, gibt man dann die einstweilen etwas erkaltete Kupferbromürlösung noch lauwarm — wollte man sie völlig erkalten lassen, so würde sie zu einem Kristallbrei erstarren — in einen Tontopf von etwa 20 Liter Inhalt, spült mit etwas Wasser nach und läßt sofort die Diazolösung durch ein weites, wassergefülltes Heberrohr in dickem Strahl einlaufen, wobei man mit einem Holzlöffel kräftig umrührt, solange die Stickstoffentwicklung noch lebhaft ist. Dann deckt man das Gefäß zu, damit die Reaktion sich bis zum nächsten Tage vollendet und das anfangs beständig durch die starke Gasentwicklung an die Flüssigkeitsoberfläche getriebene Brombenzol Zeit hat, sich als schwere Ölschicht am Boden zu sammeln. Man läßt dann durch einen Heber die wässerige Flüssigkeit ablaufen, füllt den Rückstand in einen Rundkolben und destilliert mit gespanntem Dampf. Man trennt die Ölschicht im Scheidetrichter vom Wasser, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destilliert das über gepulvertem Ätzkali getrocknete Brombenzol aus einem Kolben, den man mit einem mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz versehen hat.

Eigenschaften: Farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 155° siedet und bei 20° das spez. Gew. 1,493 besitzt.

o-Dibrombenzol,



1,2-Dibrombenzol

Der zweckmäßigste Weg zum o-Dibrombenzol nimmt folgenden Gang:

Brombenzol → p-Nitrobrombenzol → 3,4-Dibrombenzol
↓
o-Dibrombenzol →3,4-Dibromanilin

Von Hosäus[1]) ist folgende Durchführungsweise ausgearbeitet:

Brombenzol wird allmählich in die 6—7fache Menge eisgekühlter Salpetersäure (spez. Gew. 1,53) eingetragen, worauf das entstandene Gemisch erstarrt. Man digeriert den Kristallbrei mit Wasser, saugt ihn ab und wäscht die Kristalle bis zum Verschwinden der sauren Reaktion. Bei fraktioniertem Umkristallisieren aus heißem Alkohol wird als erste Fraktion p-Nitrobrombenzol (Schmp. 127°) in einer Ausbeute von 80% erhalten. (Das gleichzeitig gebildete o-Nitrobrombenzol vom Schmp. 41° tritt erst als zweite Kristallfraktion auf.)

[1]) Monatsh. 14 (1893) 323.

Die Einführung eines zweiten Bromatoms in das p-Nitrobrombenzol geschieht in der Weise, daß man je 14 g der Monobromverbindnng unter Zusatz von 4 g sublimiertem Eisenchlorid mit 11,2 g trockenem Brom 50 Stunden im Einschmelzrohr auf 90° erhitzt. Die dann entstandene rote, zähflüssige Masse wird in Wasser gegossen, bis zum Verschwinden der Eisenreaktion gewaschen und aus 90proz. Alkohol umkristallisiert, wodurch man das zu erwartende Dibromnitrobenzol in Form gelblichweißer Blättchen und Nadeln vom Schmp. 59° erhält. Ausbeute: 90% der theoretischen.

Das Dibromnitrobenzol wird mittels der berechneten Menge Zinn und Salzsäure reduziert, das entstandene schön kristallisierte Zinndoppelsalz in warmem Wasser gelöst und mit ziemlich konz. Kalilauge versetzt, bis das Stannohydroxyd in Lösung gegangen ist. Dabei scheidet sich das 3,4-Dibromanilin in rein weißen Flocken aus. Es wird abgesaugt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion des Wassers gewaschen. Es zeigt sogleich den richtigen Schmelzpunkt (80,4°) und braucht nicht umkristallisiert werden. Ausbeute: 92—93% der theoretischen.

Die Eliminierung der Aminogruppe erfolgt auf dem Weg über die Diazoverbindung. Je 10 g Dibromanilin werden in kaltem Alkohol gelöst und mit konz. Schwefelsäure (1 Mol.) versetzt, wodurch das Dibromanilin als Salz ausgefällt und ein weißer Kristallbrei gebildet wird. Fügt man hierauf Äthylnitrit in kleinem Überschuß über die berechnete Menge hinzu, so geht unter intensiver Rotfärbung der Flüssigkeit der Kristallbrei wieder ganz in Lösung. Man erwärmt nun am Rückflußkühler, wobei schon langsame Gasentwicklung eintritt, und kocht dann einige Zeit. Nun wird der Alkohol abdestilliert und aus dem rotbraunen, etwas zähflüssigen Rückstand das o-Dibrombenzol durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Merkliche Mengen von Dibrombenzol gehen bereits mit dem abdestillierten Alkohol über. Um auch sie zu gewinnen, wird das alkoholische Destillat stark mit Wasser verdünnt und das dabei ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und isoliert. Das gesamte Rohprodukt trocknet man mit Chlorcalcium. Fraktionierte Destillation liefert, wenn man von 150 g Nitrobrombenzol ausgeht, etwa 87 g reines Präparat, d. i. 69% von der aus dem Dibromnitrobenzol theoretisch erhältlichen Menge.

Eigenschaften: Eigentümlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 224° siedet, bei —5° erstarrt und dann bei —1° schmilzt.

p-Dibrombenzol,

Br Br

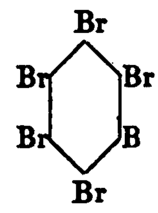
1,4-Dibrombenzol

Die Darstellung von p-Dibrombenzol geschieht zweckmäßig nach der folgenden Vorschrift von H. Erdmann[1]):

In eine trockene, zweihalsige Wulffsehe Flasche bringt man 100 g Benzol und einige Gramme wasserfreies Ferrobromid und läßt durch einen zur feinen Spitze ausgezogenen Tropftrichter 135 ccm Brom zufließen. Man stellt zu Anfang die Flasche in kaltes Wasser, um der stattfindenden starken Erwärmung und Verflüchtigung des Benzols zu begegnen. Das entweichende Bromwasserstoffgas wird in einer mit Wasser beschickten Vorlage absorbiert. Sobald die Gasentwicklung langsam zu werden beginnt, erwärmt man das die Flasche umgebende Wasser und erhitzt allmählich zum Sieden. Den geschmolzen in der Flasche hinterbleibenden Rückstand gießt man nach Beendigung der Reaktion in eine Retorte und destilliert. Das zu weißen Kristallen erstarrende Destillat, welches etwas flüssiges Monobrombenzol und o-Dibrombenzol enthält, wird abgepreßt und mit eingesenktem Thermometer nochmals destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 215—220° übergeht. Diese Fraktion wird aus der ihr gleichen Gewichtsmenge heißen Alkohols umkristallisiert. Man erhält etwa 110 g reines Dibrombenzol.

Eigenschaften: Weiße, monokline Prismen oder Blätter, die bei 89° schmelzen. Sdp. 219°.

Hexabrombenzol,



Perbrombenzol

Nach Scheufelen[2]) verfährt man folgendermaßen:

Eine tubulierte, mit Asbest beschlagene Retorte mit Rückflußkühler wird mit 100 ccm Benzol und 10 g wasserfreiem Eisenchlorid beschickt. In den Tnbus der Retorte wird mit Hilfe einer Asbestschnur ein Tropftrichter eingedichtet. Durch diesen Trichter läßt man 410 ccm

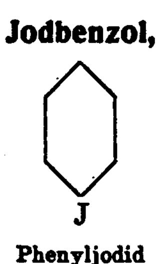
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ann. 231 (1885) 189.

Brom ganz allmählich zutropfen. Anfangs erfolgt lebhafte Bromwasserstoffentwicklung; sobald dieselbe nachläßt, erhitzt man die Retorte auf einem Volhardsehen Gasofen so lange, bis die Entwicklung von Bromwasserstoff aufgehört hat. Nun entfernt man den Kühler und destilliert bei starker Flamme das entstandene Perbrombenzol in eine mit Deckel (aus Packpapier) versehene Porzellanschale über. Das Rohprodukt wird mit Alkohol ausgezogen und aus Toluol umkristallisiert. Der während der Reaktion entstehende Bromwasserstoff wird in zwei Wulffsehen Flaschen in Wasser aufgefangen. Um ein Zurücksteigen zu verhüten, darf man die Gaszuleitungsröhren nicht ins Wasser tauchen lassen.

Eigenschaften: Nadeln (aus Toluol), die oberhalb 315° schmelzen. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in Toluol, Chloroform, Benzol.

Jodbenzol,



Phenyljodid

Jodbenzol läßt sich durch Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Jodkalium darstellen. Nach H. Erdmann[1]) ist es jedoch vorzuziehen, die Umsetzung in Gegenwart von Kupferjodür (Sandmeyersche Reaktion) vorzunehmen. Man verfährt dabei folgendermaßen:

80 g Kupferdrehspäne werden mit 200 ccm Wasser übergossen und mit 127 g fein zerriebenem Jod versetzt, wobei eine energische Einwirkung zunächst nicht stattfindet. Diese tritt erst ein, wenn man etwas festes Jodkalium zusetzt. Unter äußerer Kühlung mit Wasser gibt man nach und nach 170 g Jodkalium zu, dann kocht man etwa eine halbe Stunde am Rückflußkühler.

Während die Kupferjodürlösung am Rückflußkühler erhitzt wird, bereitet man sich nach folgender Vorschrift eine Lösung von Diazobenzolsulfat:

170 g Anilin werden in eine Mischung von 150 ccm konz. Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen; der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat wird nach dem Wiedererkalten mit 1200 ccm Wasser verdünnt. Man gibt dann noch 1 kg fein geschlagenes Eis hinzu und läßt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Um-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

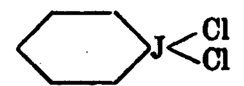
rühren eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser einlaufen. Sobald die Diazolösung auch nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Operation beendet.

Ohne irgend Zeit zu verlieren, gießt man dann die inzwischen etwas erkaltete Lösung von Kupferjodürjodkalium noch lauwarm in einen Tontopf von etwa 12 Liter Inhalt, spült mit etwas Wasser nach und läßt sofort die Diazolösung durch ein weites, wassergefülltes Heberohr in dickem Strahle einlaufen, indem man mit einem Holzlöffel kräftig umrührt, solange die Stickstoffentwicklung noch lebhaft ist. Darauf deckt man das Gefäß zu, damit die Reaktion sich bis zum nächsten Tage vollende und das anfangs beständig durch die starke Gasentwicklung an die Flüssigkeitsoberfläche getriebene Jodbenzol Zeit hat, sich als schwere Ölschicht am Boden zu sammeln. Man läßt dann die wässerige Flüssigkeit durch einen Heber ablaufen, gießt den Rückstand in einen Kolben und destilliert mit Wasserdampf. Man trennt die Ölschicht im Scheidetrichter vom Wasser, wäscht mit verdünnter Natronlauge und destilliert das über grob gepulvertem Ätzkali getrocknete Jodbenzol aus einem Kolben, den man mit einem mit Glasperlen gefüllten Siedeaufsatz versehen hat.

Durchaus notwendig für das gute Gelingen der Reaktion ist es, die Diazolösung sofort in die Kupferjodürlösung einlaufen zu lassen, bevor sie sich zu zersetzen beginnt.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose Flüssigkeit, welche bei 188—190° siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,833 besitzt.

Phenyljodidchlorid,



Jodbenzoldichlorid

Phenyljodidchlorid wird in einfacher Weise nach einer Methode von W i l l g e r o d t[1]) erhalten. Man leitet in eine Mischung von 10 g Jodbenzol und 40 g Chloroform Chlorgas ein. Schon nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei von Nadeln. Man saugt die Substanz ab, wäscht mit etwas Chloroform aus und läßt zwischen Filtrierpapier bei gewöhnlicher Temperatur trocknen. Durch Umkristallisieren aus Chloroform erhält man die Verbindung in schönen Kristallen.

Für die Haltbarkeit von Phenyljodidchlorid ist es wichtig, daß man es in Flaschen mit gut schließenden Glasstöpseln aufbewahrt.

[1]) J. prakt. Chem. (2) 33 (1886) 154.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln, die langsam schon bei 80° rasch bei 115—120° unter Abgabe von Chlor zerfallen. In Chloroform, Benzol und Eisessig ist die Substanz in der Wärme leicht löslich; beim Erkalten kristallisiert sie unverändert wieder aus; sehr wenig löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und in Äther. In warmem Alkohol löst sie sich nur unter Zersetzung.

Phenyljodidchlorid ist ein starkes Oxydationsmittel; es scheidet aus einer wässerigen Jodkaliumlösung sofort Jod aus; auch aus Jodmethyl und Jodäthyl macht es Jod frei.

o-Chlortoluol,

—Cl

CH_3

1-Methyl-2-chlor-benzol

Für die Darstellung von o-Chlortoluol gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

Zunächst stellt man eine Kupferchlorürlösung her, indem man 440 g Kupferchlorid, 210 g Kupfer, 1840 ccm rohe Salzsäure und 370 ccm Wasser in einem 4 Liter haltenden Kolben mischt und die anfangs dunkel schwarzgrüne Flüssigkeit bis zum Hellwerden erhitzt. Während diese Lösung im lose bedeckten Kolben erkaltet, wird die Diazotierung von o-Toluidin vorgenommen.

Man rührt 1100 ccm Salzsäure langsam in ein Gemisch von 1 kg o-Toluidin und 1 Liter Wasser ein und gießt das Ganze nach dem Erkalten in 6 Liter Wasser. Hierauf werden noch $1^1/_2$ Liter Salzsäure und 7 kg fein zerschlagenes Eis zugegeben. Sobald die Temperatur auf etwa 0° gesunken ist, läßt man in die in einem Holzbottich oder Tontopf befindliche Flüssigkeit unter tüchtigem Umrühren eine Lösung von 640 g Natriumnitrit in 5 Liter Wasser zufließen. Sollte einige Minuten nach dem Einfließen der Nitritlösung die Lösung Jodkaliumstärkepapier nicht bläuen, so ist noch ein wenig Nitrit hinzuzufügen.

Die mit 1 kg Eis auf 0° gebrachte Kupferchlorürlösung gibt man in einen 30 Liter fassenden Topf und läßt nun die Diazolösung in ziemlich raschem Strome einlaufen, während man mit einem Holzlöffel gut umrührt. Anfangs erstarrt die Masse zu einer rotbraunen Kupferverbindung, bis die Temperatur auf 27° gestiegen ist, dann findet Zer-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

setzung statt; die feste Verbindung verschwindet und es scheidet sich ein Öl ab, das man von der übrigen Flüssigkeit trennt und mit Wasserdampf abtreibt. Man erhält 920 g rohes Chlortoluol. Um es von mitentstandenem Kresol und färbenden Beimengungen zu befreien, wird es zunächst zweimal mit 250 ccm einer 10proz. Natronlauge gewaschen; danach läßt man es mit gepulvertem Ätznatron über Nacht stehen. Nun wird das durch diese Behandlung auf 896 g verminderte Chlortoluol aus einem Kolben mit einem nicht zu kurzen Linnemannsehen Siedeaufsatz, den man mit Glasperlen gefüllt hat, der fraktionierten Destillation unterworfen. Bis 150° gehen 31 g, von 150—160°: 832 g, über 160°: 33 g über. Nochmalige Fraktion ergibt: bis 156°: 22 g, von 156—160°: 820 g, über 160°: 28 g; das sind 82% von angewendetem Orthotoluidin oder 70% der Theorie an zwischen 156—160° siedendem Chlortoluol.

Eigenschaften: Wasserhelles Öl, welches bei 157° siedet.

m-Chlortoluol,

Cl

CH_3

1-Methyl-3-chlorbenzol

Nach H. Erdmann [1]) verfährt man folgendermaßen: Man mischt 500 g rohes m-Chlor-p-Toluidin mit 300 ccm konz. Salzsäure und 4 Liter Wasser und läßt in die durch Eis gut abgekühlte Lösung eine Lösung von 200 g Natriumnitrit in 2 Liter Wasser rasch unter gutem Umrühren einlaufen. Diese Diazolösung läßt man in eine gut abgekühlte Lösung von 1350 g kristallisiertem Zinnchlorür in 1200 ccm konz. Salzsäure unter Umrühren einfließen. Wenn dabei eine Stickstoffentwicklung eintritt, liegt dies meistens an mangelhafter Kühlung. Nach kurzem Stehen läßt man die salzsaure Lösung des gebildeten Arylhydrazins aus einem Tropftrichter in eine siedende Lösung von 1500 g kristallisiertem Kupfervitriol in 1 Liter Wasser, die sich in einem mit Kühler verbundenem Kolben von 5 Liter Inhalt befindet, einfließen. Mit dem Wasser destilliert m-Chlortoluol über, das man mit dem Scheidetrichter trennt, mit gepulvertem Ätzkali trocknet und destilliert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 156°. Spez. Gew. 1,072 (bei 20°).

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

p-Chlortoluol,



1-Methyl-4-chlorbenzol

Die Darstellung von p-Chlortoluol erfolgt zweckmäßig nach folgender Vorschrift von H. Erdmann[1]):

In einem 4 Liter fassenden Kolben kocht man 440 g kristallisiertes Knpferchlorid mit 210 g Kupferdrehspänen, 1840 ccm roher Salzsäure und 370 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkel schwarzgrünen Flüssigkeit.

Sobald diese Kupferlösung hell geworden ist, trägt man in ein Gemisch von 1 kg technischem p-Toluidin mit 1 Liter Wasser 1100 ccm rohe Salzsäure unter Umrühren ein, verdünnt mit 6 Liter Wasser und bringt die so erhaltene, nicht mehr zu warme Lösung in einen Holzbottich oder Tontopf von etwa 25 Liter Inhalt. Hier werden der Lösung noch $1^1/_2$ Liter rohe Salzsäure und 7 kg fein zerschlagenes Eis zugefügt. Sobald die Temperatur der Lösung auf 0° gesunken ist, läßt man unter gutem Umrühren eine Lösung von 640 g technischem Natriumnitrit in 5 Liter Wasser in dickem Strahle aus einem Heber rasch einfließen. Dabei darf das Eis in der Flüssigkeit nie ganz verschwinden und die Temperatur soll stets unter + 10° bleiben. Diese Diazolösung, die Jodkaliumstärkepapier deutlich blau färben muß, läßt man nun ohne Verzug in dickem Strahle zu der Kupferchlorürlösung zulaufen, die (auf etwa 50° abgekühlt) sich in einem Topf von etwa 30 Liter Inhalt befindet, und rührt dabei gut um. Das zunächst ausfallende p-Diazotoluol-Kupferchlorür zersetzt sich bei einer Temperatur von 30—40° schnell unter kräftiger Stickstoffentwicklung, und es scheidet sich ein schweres bräunliches Öl ab; man läßt den zugedeckten Topf bis zum nächsten Tage stehen, hebert die wässerige Flüssigkeit ab und destilliert das Chlortoluol aus einem großen Rundkolben mit schwach gespanntem Wasserdampf über. Man erhält 1026 g rohes p-Chlortoluol, das man zur weiteren Reinigung zweimal mit je 250 ccm einer 10proz. Natronlauge wäscht, mit gepulvertem Ätzkali eine Nacht stehen läßt und dann fraktioniert. Man erhält 950 g zwischen 158 und 162° siedendes p-Chlortoluol.

Eigenschaften: Farbloses, bei 160—161° siedendes Öl vom spez. Gew. 1,073 (bei 27°). In einer Kältemischung erstarrt es zu großen, weißen, blätterigen Kristallen, die bei 6,5° schmelzen.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

2,4-Dichlortoluol,

Cl—⟨ ⟩—CH_3
Cl

1-Methyl-2,4-dichlorbenzol

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

200 g Kupferchlorid werden in 1 Liter Salzsäure (spez. Gew. 1,175) gelöst und mit 150 g Kupferspänen bis zur Entfärbung gekocht. Dann löst man 1 kg m-Toluylendiaminchlorhydrat in 1 Liter Wasser unter Zusatz von 1 Liter Salzsäure, gießt beide Lösungen zusammen in einen großen irdenen Topf und läßt in das heiße Gemisch etwa 9 Liter einer 10proz. Natriumnitritlösung in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren so lange einlaufen, als das Nitrit noch unter kräftiger Stickstoffentwicklung verbraucht wird. Beim Stehen setzt sich das Dichlortoluol als schweres schwarzes Öl zu Boden. Es wird nach Abheben der überstehenden Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Rohprodukt enthält noch phenolartige Körper und ist von Azoverbindungen rot gefärbt. Man wäscht es mit Natronlauge, trocknet mit festem Ätzkali unter Erwärmen und destilliert. Sollte das Destillat noch eine gelbliche Farbe besitzen, so muß es nochmals mit Ätzkali behandelt werden. Bei einer zweiten Destillation geht dann das Dichlortoluol vollständig wasserhell bei 196—197,5° über.

Ausbeute: 370 g reines Dichlortoluol (45% der Theorie).

Wegen der großen Kuppelungsfähigkeit der m-Diamine kann man im obigen Fall nicht so verfahren, daß man in einer eigenen Operation die Diazoverbindung herstellt und diese dann erst auf Kupferchlorür einwirken läßt.

Eigenschaften: Wasserhelle, stark lichtbrechende, toluolartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 196—197,5° und vom spez. Gew. 1,246 (bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°).

3,4-Dichlortoluol,

Cl—⟨ ⟩—CH_3
Cl

1-Methyl-3,4-dichlorbenzol

Nach H. Erdmann[1]) werden 340 g Kupferchlorid in 1480 ccm roher Salzsäure vom spez. Gew. 1,175 gelöst und mit 200 g Kupferdreh-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

spänen bis zur Entfärbung gekocht. Dann löst man 700 g rohes m-Chlor-p-toluidin-chlorhydrat in 7 Litern Wasser und 400 ccm konzentrierter Salzsäure, kühlt durch Einwerfen von 3 kg gestoßenem Eis auf 0° ab und läßt eine Lösung von 275 g Natriumnitrit in 3 Liter Wasser in dünnem Strahl unter beständigem Umrühren einlaufen. Diese Diazolösung gießt man in dickem Strahle zu der noch warmen Kupferchlorürlösung, die man in einen großen irdenen Topf gegossen hat. Es beginnt eine lebhafte Stickstoffentwicklung, und bis zum nächsten Tag setzt sich das Dichlortoluol als schweres, schwarzes Öl zu Boden. Man hebt die überstehende wässerige Flüssigkeit ab und destilliert das Öl mit Wasserdampf. Das überdestillierte Rohprodukt wäscht man mit Natronlauge, trocknet mit festem Ätzkali unter Erwärmen und destilliert. Sollte das Destillat noch eine gelbliche Farbe besitzen, so muß es noch einmal mit Ätzkali behandelt werden.

Die Ausbeute ist gut.

E i g e n s c h a f t e n : Stark lichtbrechende, farblose, bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter 741 m Druck bei 200,5° liegt. Spez. Gew. 1,251 (bei 20°, bezogen auf Wasser von 20°).

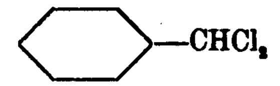
Benzylchlorid,

—CH_2Cl

Die Darstellung von Benzylchlorid im Laboratorium ist nicht lohnend.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose, stechend riechende und die Augen stark angreifende Flüssigkeit vom Sdp. 176°. Wird bei längerem Kochen mit 30 Teilen Wasser zu Benzylalkohol hydrolysiert.

Benzalchlorid,



Benzalchlorid in präparativem Maßstab darzustellen ist nicht lohnend.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 205° und vom spez. Gew. 1,295 (bei 16°). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 160° in Benzaldehyd über.

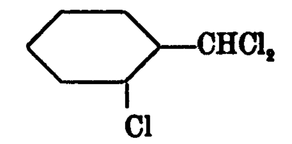
Benzotrichlorid,

—CCl_3

Benzotrichlorid wird großtechnisch dargestellt, so daß seine Gewinnung im Laboratorium nicht rationell ist.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 213°; Schmp. —22,5°; spez. Gew. 1,38 (bei 14°). Wird von siedendem Wasser ziemlich rasch in Benzoesäure verwandelt.

o-Chlorbenzalchlorid,



Nach H. Erdmann [1]) wird ein mit 750 g völlig trockenem o-Chlortoluol (s. dort) und 23 g Phosphorpentachlorid beschickter Kolben von $1^1/_2$—2 Liter Inhalt in einem hellen Raume im Ölbade anf 150—180° erhitzt. Nur der untere Teil des Kolbens darf in das Öl eintauchen, damit von oben her genügend Licht in den Kolben fällt. Mittels eines Glasrohres, dessen unteres Ende eine mit vielen Löchern versehene Kugel bildet, leitet man nun einen recht kräftigen trockenen Chlorstrom in das Chlortoluol. Ein nicht zu kurzer Rückflußkühler kondensiert die fortgerissenen Dämpfe, während der gebildete Chlorwasserstoff und etwa der Reaktion entgangenes Chlorgas in vorgelegten Absorptionsgefässen mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht werden. Wenn das Gewicht des Kolbens um 380—400 g zugenommen hat, unterbricht man die Chlorierung und fraktioniert eine kleine Probe des nur schwach gelb gefärbten Reaktionsproduktes.

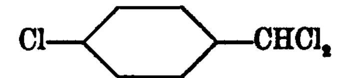
Wenn diese zwischen 226 und 236° übergeht, ist die Operation beendet und gelungen.

Man fraktioniert nun und fängt das zwischen 227 und 230° siedende Destillat gesondert auf.

Für die Verarbeitung auf o-Chlorbenzaldehyd (s. dort) ist das Rohprodukt bereits rein genug.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmack und starkem Geruch. Sdp. 227 bis 230°. Spez. Gew. 1,413 (bei 9°). Wird von Wasser sehr leicht zersetzt, und nimmt deshalb in feuchtem Zustand nach kurzer Zeit saure Reaktion an.

p-Chlorbenzalchlorid,



Die Chlorierung des p-Chlortoluols wird vollkommen analog derjenigen des o-Chlortoluols (s. dort) ausgeführt. Hauptbedingungen für das gute Gelingen der Chlorierung sind nach H. Erdmann auch hier:

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

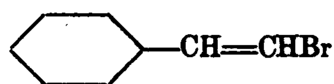
absolute Trockenheit und möglichst feine Verteilung des Chlors (Einleiten durch ein Rohr, das in einer mit vielen feinen Öffnungen versehenen Kugel endet); gute Belichtung des das Chlortoluol enthaltenden Kolbens; Anwesenheit von Phosphorpentachlorid.

Wenn eine Probe des bei der Chlorierung erhaltenen Produktes angenähert den richtigen Sdp. 234° zeigt, ist die Operation beendet. Die Substanz wird dann durch Rektifikation gereinigt.

Für die Verarbeitung zu p-Chlorbenzaldehyd (s. dort) ist das Rohprodukt bereits rein genug.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 234°.

ω-Bromstyrol,

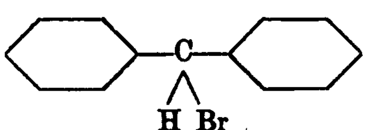


ω-Bromstyrol kann nach folgender Vorschrift von Nef[1]) dargestellt werden: 100 g Zimtsäure werden in 500—600 g heißem Chloroform gelöst. Die Lösung wird abgekühlt, bis eben Kristalle sich abzuscheiden beginnen. Unter Umschütteln und gleichzeitigem Kühlen werden dann 108 g Brom, gelöst in 60 g Chloroform, in 2—3 Portionen rasch hinzugesetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich das Dibromid unter bedeutender Erwärmung und geringer Bromwasserstoffentwicklung fast vollständig ab (180—190 g); das Filtrat hinterläßt nach dem Abdestillieren des Chloroforms 18—28 g öligen Rückstand, der ohne weiteres zur Darstellung von Bromstyrol mitbenutzt werden kann.

Je 200 g Dibromzimtsäure werden mit 1140 ccm 10proz. Sodalösung eine Stunde lang am Rückflußkühler auf 100° erhitzt; das gebildete ω-Bromstyrol wird dann mittels eines Scheidetrichters abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert.

Eigenschaften: Stark (wie Hyazinten) riechendes Öl, welches unter 20 mm Druck bei 108°, unter 36 mm bei 122° siedet und in einem Kältegemisch sofort erstarrt. Spez. Gew. 1,39 bei 24,8°. Brennt stark auf der Haut.

Diphenylbrommethan,



Man erhitzt nach Friedel und Balsohn[2]) Diphenylmethan im Ölbade auf 100° und läßt unter Umschütteln etwas mehr als 1 Mol.

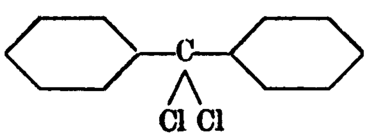
[1]) Ann. 308 (1899) 267.
[2]) Bull. soc. chim. 33, 339.

Brom zutropfen. Zur Reinigung wird das Reaktionsprodukt mehrmals in Petroläther gelöst und durch Einstellen in eine Kältemischung wieder zur Abscheidung gebracht, oder es wird in gutem Vakuum destilliert und das Destillat zur Beseitigung etwa gebildeten Tetraphenyläthylens in Petroläther gelöst, worauf man durch starkes Kühlen der filtrierten Lösung das Diphenylbrommethan als reines kristallisiertes Produkt erhält.

Da Diphenylbrommethan gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist (Bildung von Benzhydrol), wird es am besten in zugeschmolzenen Gefäßen aufbewahrt.

Eigenschaften: Strahlige Kristalle vom Schmp. 45°. Geht beim Erhitzen bis zum Sieden (unter gewöhnlichem Druck) über in Tetraphenyläthylen.

Diphenyldichlormethan,



Benzophenonchlorid

Man erhitzt nach Gattermann und H. Schulze [1]) ein Gemisch von 12 Teilen Benzophenon und 20 Teilen Phosphorpentachlorid 4 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler auf 160°, wobei man sich zweckmäßig eines Kolbens mit eingeschliffenem Kühler bedient. Dann destilliert man das entstandene Phosphoroxychlorid ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, welche unter 35 mm Druck bei 201—220°, unter 30 mm bei 193°, unter 16 mm bei 172° unzersetzt siedet. (Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt teilweise Zersetzung ein.) Wird von kaltem Wasser langsam, von heißem rasch zersetzt unter Bildung von Benzophenon und Salzsäure. Das Präparat muß deshalb in sehr gut schließenden Flaschen oder in Glasgefäßen eingeschmolzen aufbewahrt werden.

[1]) Ber. 29 (1896) 2944.

9,9-Dichlorfluoren,

Fluorenonchlorid

Fluorenonchlorid wird am besten nach folgender Vorschrift von J. Schmidt und H. Wagner[1]) erhalten:

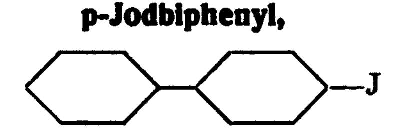
10 g Fluorenon werden mit 20 g Phosphorpentachlorid innig verrieben; das Gemisch wird in einen Erlenmeyerkolben gebracht, nnd dieser mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein nach abwärts gebogenes Glasrohr trägt. Der Kolben wird in ein auf 160° erhitztes Ölbad gebracht, wobei sogleich Reaktion eintritt. Es ist hervorzuheben, daß das Ölbad bereits die Temperatur 160° haben muß, wenn man den Kolben einführt. Wird dies nicht beachtet, und bringt man den Kolben in ein Ölbad von gewöhnlicher Temperatur, das allmählich auf 160° erhitzt wird, so ist die Ausbeute an 9,9-Dichlorfluoren nur gering, da diesfalls wesentliche Mengen des symmetrischen Dibiphenylendichloräthans entstehen. Man erhitzt nun die Masse im Ölbade so lange auf 160°, bis durch das aufgesetzte Rohr kein Phosphoroxychlorid mehr abdestilliert, was nach ca. 20 Minuten der Fall ist. Nun entfernt man den Kolben aus dem Ölbade, läßt erkalten und fügt zur Reaktionsmasse Eiswasser, um die in ihr enthaltenen Phosphorchloride zu zersetzen. Das Reaktionsprodukt bleibt dabei als feste Masse zurück; es wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die so erhaltene Substanz ist schwach gelb gefärbt. Man nimmt sie zur Reinigung in Äther auf, filtriert von geringen Mengen ungelöster Substanz ab und läßt die ätherische Lösung im Vakuum allmählich verdunsten oder bringt sie durch Eintauchen in Eis-Kochsalz zur Kristallisation. Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Eigenschaften: Schneeweiße, quadratische Säulen vom Schmp. 99°. Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Durch konz. Schwefelsäure wird sie, wenn rein, mit prachtvoll violetter Farbe gelöst, während das Rohprodukt eine grüne Lösung gibt. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt sie sich langsam unter Bildung von Fluorenon und Chlorwasserstoff.

---

[1]) Ber. 43 (1910) 1798.

p-Jodbiphenyl,



Man verfährt nach Schlenk und Weickel[1]) folgendermaßen: Man diazotiert die Suspension von 60 g Amidobiphenylchlorhydrat in verdünnter Salzsäure und gießt die erhaltene Lösung in eine konz. Lösung von 100 g Jodkalium, läßt das Gemisch mehrere Stunden stehen und erhitzt schließlich etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade; dabei nimmt die anfangs dunkelbraune voluminöse Masse eine gelbe Farbe an. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Bisulfitlösung, verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser aus und kristallisiert es schließlich aus Eisessig um. Zur vollkommenen Reinigung destilliert man die Verbindung im Vakuum.

Ausbeute: 65 g Jodbiphenyl.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 112°. Sdp. 222° (bei 40 mm Druck). Ziemlich leicht löslich in Benzol, weniger in Eisessig und in Äther.

Dibiphenyldichlormethan,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C_6H_4 \diagdown & & \diagup Cl \\ & C & \\ C_6H_5 \cdot C_6H_4 \diagup & & \diagdown Cl \end{matrix}$$

Dibiphenylketonchlorid

Man erhitzt nach Schlenk und Racky[2]) Diphenylbenzophenon mit einem geringen Überschuß von Phosphorpentachlorid 1 Stunde lang am Rückflußkühler auf 150°. (Dabei ist es wichtig, den Kolben mit der Substanz in ein schon vorher auf 150—160° angeheiztes Ölbad zu bringen, nicht aber in ein kaltes, das erst langsam auf die angegebene Temperatur gebracht wird. In letzterem Falle läuft man nämlich, besonders bei Anwendung von größeren Portionen, Gefahr, daß die ganze Substanz zu einer violetten, zähen Schmiere wird, aus der sich das Dichlorid des Ketons nur mühsam und in schlechter Ausbeute isolieren läßt.) Dann destilliert man das gebildete Phosphoroxychlorid ab und kristallisiert den Rückstand aus Ligroin (Sdp. 65—75°) um.

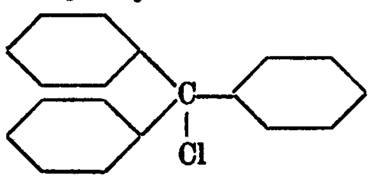
Eigenschaften: Lange weiße Nadeln vom Schmp. 136°. Mit konz. Schwefelsäure gibt die Verbindung eine tiefe Blaufärbung, mit Phenol eine intensive Violettfärbung. Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt sie sich allmählich unter Zurückbildung des Ketons.

---

[1]) Ann. 368 (1909) 303.

[2]) Ann. 394 (1912) 215; Bornhard, Dissertation, München 1913.

Triphenylchlormethan,



Für die Darstellung von Triphenylchlormethan hat Gomberg[1]) folgende vorzügliche Methode ausgearbeitet:

130 g Tetrachlorkohlenstoff und 500 g Benzol (die Flüssigkeiten müssen über Chlorcalcium scharf getrocknet und sorgfältig fraktioniert sein) bringt man in einen mit langem Rückflußkühler und Aufsatz nach Anschütz (s. Abb. 20, S. 407) versehenen Rnndkolben und trägt in Portionen von ca. 10 g 150 g wasserfreies Aluminiumchlorid ein, das man direkt vorher in einer warmen Reibschale pulvert. Es tritt stürmische Reaktion ein. Nachdem alles Chlorid zugefügt ist, wird die Mischung noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die nächste Operation, das Zersetzen des Aluminiumchlorides, erfordert gewisse Vorsichtsmaßregeln. Die abgekühlte Mischung wird in dünnem Strahl auf eine große Menge zerstoßenen Eises ausgegossen, wobei die das Eis enthaltende Schale durch eine Kältemischung gekühlt wird. Das Zufügen des Reaktionsproduktes muß langsam und unter stetem Umrühren erfolgen. Von Zeit zu Zeit fügt man auch etwas Benzol hinzu, um das Triphenylchlormethan in Lösung zu halten. Nachdem alles eingetragen ist, trennt man im Scheidetrichter die Benzollösung vom Eis und Wasser und schüttelt sie je einmal mit salzsäurehaltigem Wasser sowie mit reinem Wasser durch, wobei es ratsam ist, die Flüssigkeiten nicht länger als irgend nötig miteinander in Berührung zu lassen. Dann wird die Benzollösung über Chlorcalcium gut getrocknet und auf dem Wasserbade so weit als möglich konzentriert. Beim Abkühlen scheidet sich die Hälfte an reinem Triphenylchlormethan in großen Kristallen ab. Diese werden abfiltriert und ein- oder zweimal mit trockenem Äther gewaschen, in welchem das Chlorid nicht sehr löslich ist. Das Filtrat wird zunächst unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade konzentriert und dann im Vakuum so weit als irgend möglich vom Benzol befreit. Die zurückbleibende, sehr konz. Lösung wird mit trockenem Äther vermischt, wodurch eine neue erhebliche Menge der Chlorverbindung gefällt wird. Diese wird wie die erste Portion behandelt und ist fast ebenso rein, wenn sie auch eine leicht rötliche Färbung behält. Die Mutterlauge wird wiederum zunächst durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck vom Äther befreit und dann unter vermindertem Druck weiter konzentriert. Hierbei entsteht noch eine dritte Portion Kristalle.

Auf diese Weise läßt sich das Triphenylchlormethan sowohl von

[1]) Ber. 33 (1900) 3147.

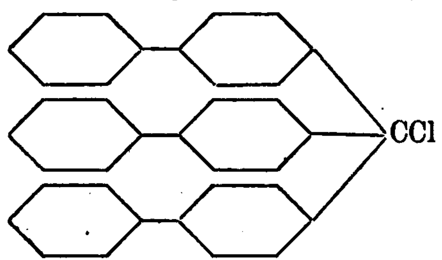
färbenden Bestandteilen als auch von Triphenylkarbinol befreien, welche beide in Äther leicht löslich sind.

Ausbeute 70—85% der Theorie.

Aus Triphenylkarbinol erhält man leicht Triphenylchlormethan, indem man das Carbinol in Benzol löst, 1/4 seines Gewichtes Acetylchlorid hinzufügt und die Lösung unter Fernhalten von Luftfeuchtigkeit mit Chlorwasserstoff sättigt. Nach einstündigem Stehen wird 1/2 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann das Benzol usw. abdestilliert und der Rückstand aus wenig trockenem Benzol umkristallisiert.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 108—112°. Zersetzt sich beim Liegen an feuchter Luft unter Bildung von Triphenylkarbinol und Salzsäure; unter Feuchtigkeitsausschluß beständig. Beim Behandeln mit Alkohol bildet sich rasch Triphenylkarbinoläther. Ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in Äther und Ligroin.

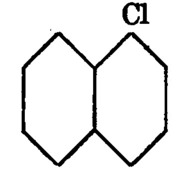
Tribiphenylchlormethan,



Zur Darstellung von Tribiphenylchlormethan kocht man nach Schlenk und Weickel[1]) 10 g Tribiphenylkarbinol (s. dort) mit 100 g Acetylchlorid unter Zusatz von soviel Benzol, daß eine klare Lösung entsteht, eine Stunde lang am Rückflußkühler, destilliert dann das Acetylchlorid und Benzol ab, löst den Rückstand in wenig Benzol und fällt das Chlorid durch Zusatz von Äther aus.

Eigenschaften: Weiße Nadeln vom Schmp. 195°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Äther und Ligroin.

α-Chlornaphthalin,



α-Naphthylchlorid

Naphthalin läßt sich unter Anwendung von Ferrichlorid als Katalysator leicht chlorieren. Allein das Produkt ist nie ganz frei von β-Chlor-

[1]) Ann. 368 (1909) 295.

naphthalin. H. Erdmann[1]) empfiehlt deshalb, vom α-Naphthylamin auszugehen, das selbst in nur technisch reinem Zustand doch ein nahezu absolut reines α-Chlornaphthalin liefert, weil das vorhandene β-Naphthylamin sich merkwürdigerweise nach der Sandmeyersehen Methode nicht glatt in β-Chlornaphthalin überführen läßt. Er gibt folgende Vorschrift:

Zunächst stellt man sich eine Kupferchlorürlösung her, indem man 220 g kristallisiertes Kupferchlorid mit 105 g Kupferdrehspänen, 920 ccm roher Salzsäure und 185 ccm Wasser in einem 2 Liter fassenden Kolben erhitzt, bis die anfangs dunkel schwarzgrüne Flüssigkeit ganz hell geworden ist. Während diese Lösung im lose bedeckten Kolben erkaltet, wird die Diazotierung des α-Naphthylamins vorgenommen. 600 ccm rohe Salzsäure werden in ein Gemisch von 700 g fein gepulvertem α-Naphthylamin und 500 ccm Wasser eingerührt und der erhaltene, nicht mehr zu warme Brei von salzsaurem α-Naphthylamin wird mit 5 Liter kaltem Wasser in einen Holzbottich oder einen Tontopf von etwa 15 Liter Inhalt hineingespült. Hier werden der Lösung noch 800 ccm rohe Salzsäure und 3,5 kg fein zerschlagenes Eis zugefügt.

Man überzeugt sich, daß die Temperatur der Flüssigkeit 0^0 oder darunter beträgt, während noch viel überschüssiges Eis in der Masse herumschwimmt, und läßt eine Lösung von 320 g technischem Natriumnitrit (98—99proz.) in 2,5 Liter Wasser unter gutem Umrühren in dickem Strahle aus der Aspiratorflasche oder mit Hilfe eines Hebers rasch einfließen. Das Eis schmilzt schnell, da die Bildung der Diazoverbindung unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht; aber die Flüssigkeit muß bis zum Ende der Reaktion kalt bleiben.

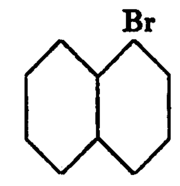
Zum Schluß prüft man mit Jodkaliumstärkepapier, das stark blau werden muß, widrigenfalls noch etwas Nitrit fehlt.

Nun gießt man die erkaltete Kupferchlorürlösung zusammen mit 0,5 kg zerschlagenem Eis in einen Topf von etwa 20 Liter Inhalt und läßt ohne Verzug die Diazoverbindung durch ein weites Heberrohr in ziemlich starkem Strom zulaufen, während man gleichzeitig mit einem Holzlöffel gut umrührt. Unter Erwärmung bildet sich eine Doppelverbindung, welche sich allmählich unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt. Die feste Verbindung verschwindet dabei unter Aufschäumen und es scheidet sich ein schweres Öl ab. Sobald die Reaktion nachläßt, stellt man das Rühren ein und überläßt den zugedeckten Topf bis zum nächsten Tage der Ruhe. Dann hebert man die wässerige Flüssigkeit ab und gießt das am Boden des Topfes befindliche α-Chlornaphthalin in einen Destillationskolben, aus dem man es mit schwach gespanntem Wasserdampf abdestilliert. Das übergegangene Öl wäscht man mit etwas Natronlauge, trocknet es dann über grob zerstoßenem Ätzkali und fraktioniert.

1) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 263° (Thermometer ganz im Dampf). Spez. Gew. 1,2025 bei 15°.

α-Bromnaphthalin,



α-Naphthylbromid

Man löst in Anlehnung an ein Verfahren von Glaser[1]) 1 Mol. Naphthalin in wenig Schwefelkohlenstoff und gibt langsam 1 Mol. trockenes Brom zu. Zum Schluß wird gelinde erwärmt. Dann vertreibt man den Schwefelkohlenstoff, schüttelt das gebildete Bromnaphthalin mit Natronlauge durch und trocknet mit Pottasche. Das getrocknete Produkt wird durch mehrfache Destillation vom unveränderten Naphthalin und wenig gebildetem Dibromnaphthalin getrennt.

Nach einer ökonomischeren Vorschrift von F. F. Blicke[2]) wird die Bromierung von Naphthalin zweckmäßig in Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt, und zwar unter Verwendung von weniger Brom, als zur vollständigen Umsetzung des angewandten Naphthalins notwendig wäre.

Man bringt 1 kg Naphthalin und 1500 ccm Tetrachlorkohlenstoff in einen 5-Liter-Kolben, dessen Stopfen einen Rückflußkühler und einen Tropftrichter trägt. (Der bei der Reaktion durch den Kühler entweichende Bromwasserstoff wird in Wasser geleitet.) Man fügt im Verlauf von 2 Stunden 150 ccm Brom in Portionen von je 25 ccm zur Flüssigkeit, wobei man den Kolben gelegentlich umschüttelt. Es tritt eine ruhige Entwicklung von Bromwasserstoff ein und das Naphthalin geht rasch ganz in Lösung. Weitere 150 ccm Brom werden nun in gleicher Weise, jedooh in größeren Zeitintervallen im Laufe von 24 Stunden zugegeben, worauf man das Reaktionsgemisch einen Tag stehen läßt. Dann bringt man eine Lösung von 200 g Natriumhydroxyd in 400 ccm heißen Wassers hinzu und entfernt den Tetrachlorkohlenstoff mittels Wasserdampf. Der ölige Teil des Rückstandes wird abgetrennt, mit festem Natriumhydroxyd getrocknet und durch fraktionierte Destillation (bei Atmosphärendruck) in vier Portionen geschieden. Da sich bei der Destillation des Rohproduktes Bromwasserstoff und freies Brom entwickelt, wird jede dieser Fraktionen mit heißer konz. Natronlauge behandelt, bevor sie weiterhin mehrmals fraktioniert destilliert wird. Am meisten unverändertes Naphthalin findet sich im

---

[1]) Ann. 135 (1866) 40.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 2845.

niedrigst siedenden Anteil, ans dem es zum Teil anskristallisiert und durch Filtration entfernt wird. Im ganzen erhält man 730—760 g fast reines, bei 271—274° siedendes α-Bromnaphthalin.

Eigenschaften: Farblose lichtbrechende Flüssigkeit vom Sdp. 280°.

2,6-Dichlornaphthalin,

Cl

Cl

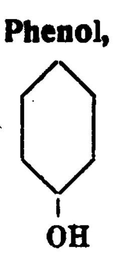
Amphidichlornaphthalin

Nach H. Erdmann [1]) werden 125 g getrocknete und zerriebene Diazonaphthalinsulfonsäure (aus Brönners β-Naphthylaminsnlfonsäure) in eine erwärmte Mischung von 325 g Phosphorpentachlorid und 270 g Phosphoroxyohlorid in einem geräumigen Rundkolben portionsweise eingetragen. Hierbei findet unter Wärmeentwicklung die Abspaltung von Stickstoff statt. Sobald dieselbe nachgelassen hat, erhitzt man 4 Stunden am Rückflußkühler auf dem Gasofen.

Nun treibt man die Phosphorchloride sehr langsam über und destilliert den Rückstand aus einer nicht zu großen Retorte. Das übergehende Amphidichlornaphthalin fängt man in einer geräumigen Vorlage auf. Man befreit es von den anhaftenden Chloriden des Phosphors und Schwefels durch Schütteln mit Wasser und Natronlauge, wäscht es auf einem Saugfilter aus und kristallisiert aus Eisessig um.

Eigenschaften: Große monokline Tafeln (aus Äther und Benzol oder Eisessig) vom Schmp. 135°. Sdp. 285°. Sublimiert beim Erhitzen in großen Kristallen. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Phenol,



Oxybanzol; Karbolsäure; Acidum carbolicum

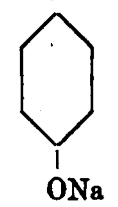
Phenol ist ein Produkt der Großtechnik. Das reinste technische Produkt ist das synthetische Phenol (Acid. carbolieum syntheticum) vom Schmp. 40—42°. Die ziemlich reinen Handelssorten aus dem Kohlenteer

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

werden unter Angabe des Schmelzpnnktes gehandelt als Acid. carbolicum crystall. 39—40° (= Phenol. absolut.) und Acidum carbolicum crystall. 35—37°. Das billige „rohe“ Phenol ist flüssig.

Eigenschaften: Vollkommen reines Phenol bildet eigenartig riechende, farblose Kristalle vom Schmp. 42—43,5° (geringer Wassergehalt drückt den Schmelzpunkt stark herunter). Sdp. 183°. Löst sich in 15 Teilen Wasser von 15°, anderseits bildet 1 Teil Wasser mit 5 Teilen Phenol eine klare Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; mit Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Glycerin, ätherischen und fetten Ölen in jeder Menge klar mischbar. Ferrichlorid färbt die neutrale, wässerige Lösung violett. Beim Stehen an der Luft (besonders im Licht) färbt sich die Substanz rötlich. Wirkt ätzend und schmeckt brennend (giftig!). Hat man durch ein Mißgeschick Phenol an die Hände gebracht, so wischt man es rasch mit Filtrierpapier weg und wäscht die Stelle mit Alkohol.

Natriumphenolat,

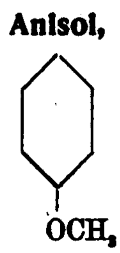


Phenolnatrium

Reines Natriumphenolat erhält man nach folgender Methode von de Forcrand[1]): Man löst äquivalente Mengen Natrium und Phenol in absolutem Alkohol und verjagt den Alkohol im trockenen Wasserstoffstrom bei 130°.

Eigenschaften: Weiße, harte, kristallinische Masse, die an feuchter Luft zerfließt. Wird von Kohlensäure zersetzt.

Anisol,



Methyl-phenyl-äther

Anisol ist verhältnismäßig billig käuflich. Will man es sich gleichwohl selbst darstellen, so wird die Methylierung von Phenol am zweck-

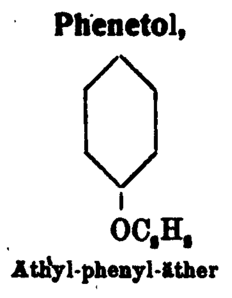
[1]) Ann. chim. phys. (6) **30** (1893) 59.

mäßigsten mittels Dimethylsulfat ausgeführt. Um eine möglichste Ausnutzung des Dimethylsulfates zu erzielen, verwendet man nach Gräbe [1]) auf 1 Mol. desselben $2^1/_4$ Mol. Phenol.

21,1 g Phenol werden mit 4,5 g Ätznatron und 30—32 g Wasser in Lösung gebracht und mit 12,6 g Dimethylsulfat 10—15 Minuten geschüttelt. Dann werden unter Schütteln noch 4,65 g Ätznatron in 30—32 g Wasser zugegeben, worauf man 7 Stunden am Rückflußkühler kocht. Das abgeschiedene Öl wird abgehoben, getrocknet und destilliert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die in reinem Zustand angenehm ätherisch riecht. Sdp. 153,9° (korr.). Spez. Gew. 1,01 (bei 0°).

Phenetol,



Äthyl-phenyl-äther

Für die Darstellung von Phenetol empfiehlt Kolbe [2]) die Umsetzung von Phenolnatrium mit Natriumäthylsulfat.

Man bedarf dabei nicht des reinen äthylschwefelsauren Salzes, sondern erhält die gleiche Ausbeute auf folgende Weise: Rohe Äthylschwefelsäure, wie man sie durch rasches Mischen gleicher Volumina konz. Schwefelsäure und absoluten Alkohols erhält, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit so viel Soda versetzt, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert, und die Flüssigkeit über freier Flamme eingedampft, bis reichliche Mengen Natriumsulfat auskristallisiert sind. Die davon warm abgegossene Lösung wird, wenn nötig, durch ferneres Eindampfen noch mehr konzentriert, darauf mit dicklicher Lösung von Phenolnatrium vermischt und das Gemisch in einem Autoklaven einige Stunden auf 150° (7 Atmosphären Druck) erhitzt.

Die Lösung von Phenolnatrium wird durch Vermischen der berechneten Mengen von Phenol und starker Natronlauge (spez. Gew. 1,33) bereitet. Bei der Berechnung der erforderlichen Mengen Phenol und äthylschwefelsauren Salzes geht man von der Annahme aus, daß vom verwendeten Alkohol 50% zu äthylschwefelsaurem Salz wird.

Nach dem Öffnen des Autoklaven schwimmt das gebildete Phenetol auf dem halbfesten Salzgemisch. Es wird abgehoben, mit Wasser geschüttelt, getrocknet und rektifiziert.

---

[1]) Ann. 340 (1905) 209.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 27 (1883) 424.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 171,5—172,5° (bei 762 mm Druck). Schmp. — 33,5°. Spez. Gew. 0,9822 (bei 0°). Unlöslich in Wasser, mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

o-Chlorphenol,

o-Chlorphenol entsteht nach einem Verfahren von E. Merck[1]) als Hauptprodukt der Einwirkung von Chlor auf stark erhitztes Phenol. Man leitet in Phenol (94 Teile), das auf 150—180° gehalten wird, die äquivalente Menge Chlor (71 Teile). Es entweicht dabei Chlorwasserstoff, und das Reaktionsprodukt destilliert unter 200° über. Handelt es sich darum, phenolfreies o-Chlorphenol zu erhalten, so führt wegen der Ähnlichkeit der Siedepunkte (176° bzw. 183°) fraktionierte Destillation nicht zum Ziel. Wohl aber läßt sich ein Produkt von recht befriedigender Reinheit dadurch erhalten, daß man das Rohprodukt mit einem reichlichen Überschuß von 10proz. Kaliumkarbonatlösung durchschüttelt, wobei es in Lösung geht. Das o-Chlorphenol bildet dabei ein Phenolat, das Phenol nicht. Mittels Äther läßt sich der gebildeten Lösung also das Phenol entziehen. Aus der hinterbleibenden alkalischen Flüssigkeit wird dann durch Salzsäure das Chlorphenol ausgeschieden. Nach dem Trocknen mit Calciumchlorid und zweimaliger Destillation ist das Produkt rein[2]). Allerdings ist dieses Reinigungsverfahren verlustreich, da infolge hydrolytischer Dissoziation der Chlorphenolatlösung auch Chlorphenol in den Äther wandert.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 175—176°. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 7°. Riecht unangenehm, anhaftend.

p-Chlorphenol,

Die zweckmäßigste Darstellungsweise für p-Chlorphenol ist diejenige von Dubois[3]), nach welcher man molekulare Mengen von reinem Sulfurylchlorid und Phenol aufeinander wirken läßt. Die Reaktion beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur und es entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade führt man die Umsetzung zu Ende. Das Reaktionsprodukt

---

[1]) D. R.-P. 76597; Friedländer III, 845.

[2]) W. J. Wohlleben, Ber. 42 (1909) 4370.

[3]) Z. f. Chemie 1866, 705.

wird mit Sodalösung gewaschen, getrocknet und destilliert. Nahezu die ganze Menge geht als reines p-Chlorphenol bei 216—218° über.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 37°. Sdp. 217°. Spez. Gew. 1,306 (bei 20,5°). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

m-Bromphenol,

—OH

Br

Nach Diels und Bunzl[1]) ist folgendes Verfahren am geeignetsten:

200 g m-Bromanilin werden in 2 Liter Methylalkohol gelöst; die Lösung wird auf 0° abgekühlt. Hierauf fügt man, zuerst ganz allmählich und tropfenweise, nachdem die erste Hälfte eingetragen, rascher, 130 ccm konz. Schwefelsäure hinzu. Die anfangs entstehende Ausscheidung von Sulfat geht auf Zusatz der zweiten Hälfte der Säure in Lösung. Zu dieser klaren Lösung werden 152 g Amylnitrit auf einmal hinzugegeben. Bereits nach etwa 10 Minuten beginnt die Abscheidung des Diazoniumsulfates in glänzenden Blättchen, und nach etwa 1 Stunde ist sie beendet. Die Temperatur soll hierbei 25° nicht übersteigen, und man muß nötigenfalls mit Eiswasser etwas kühlen. Das Diazoniumsalz wird abgesaugt, mit etwas Alkohol und Äther gewaschen und dann sofort in 3 Liter Wasser gelöst.

Die wässerige Lösung wird filtriert und dann 5 Stunden auf einer Temperatur von 40—45° gehalten. Nach dieser Zeit ist die Stickstoffentwicklung fast vollkommen beendet, und das gebildete Phenol befindet sich als Öl am Boden des Gefäßes, freilich immer mit bedeutenden Mengen Harz vermengt. Eine glatte Reinigung gelingt nur, wenn man die wässerige Lösung vom Öl trennt und beides für sich verarbeitet. Die Lösung wird mit Natriumsulfat gesättigt und ausgeäthert; das Öl dagegen wird mit auf 160° überhitztem Wasserdampf destilliert. Das m-Bromphenol geht innerhalb ganz kurzer Zeit mit den Dämpfen über, und es genügt, etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Liter des Destillates aufzufangen. Das Destillat wird ebenfalls ausgeäthert, die ätherischen Lösungen werden vereinigt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Phenol wird schließlich nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Es geht bei 12 mm Druck konstant zwischen 135° und 140° als farbloses Öl über.

Ausbeute 44 g (22% der Theorie).

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 28,5°. Sdp. 214°.

[1]) **Ber. 38 (1905) 1496.**

m-Bromanisol,

$$C_6H_4(OCH_3)Br$$

Nach D i e l s und B u n z l[1]) werden 44 g m-Bromphenol in 35,5 ccm 30proz. Natronlauge und 65 ccm Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man allmählich unter gutem Umschütteln 38,4 g Dimethylsulfat hinzu. Nachdem alles eingetragen ist, schüttelt man bis zur neutralen Reaktion der Lösung auf der Schüttelmaschine. Der gebildete Methyläther scheidet sich als braungefärbtes Öl am Boden des Gefäßes aus. Er wird nach dem Erkalten ausgeäthert, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Methyläther bei gewöhnlichem Druck fraktioniert. Er geht unter 752 mm Druck zwischen 209 und 212° als farbloses Öl über.

Ausbeute an reinem Bromanisol: 35 g (73% der Theorie).

E i g e n s c h a f t e n: Farbloses Öl vom Sdp. 210—211° (unter 752 mm Druck).

2,4,6-Tribromphenol,

$$C_6H_2(OH)Br_3$$

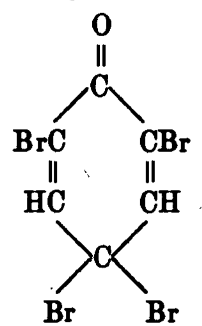
Man läßt nach K ö r n e r[2]) zu Phenol, das man durch Zusatz von wenig Wasser verflüssigt hat, die berechnete Menge Brom tropfen, wobei man anfangs abkühlt und gegen das Ende der Reaktion die Einwirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt. Beim Erkalten entsteht eine sehr feste kristallinische Masse von gelblicher Farbe. Dieselbe wird in siedendem Alkohol gelöst, die Lösung filtriert und das Tribromphenol durch Abkühlen auskristallisiert. Man filtriert das so erhaltene Produkt ab, preßt es ab, löst es in ziemlich viel heißem Alkohol und fügt dieser Lösung so viel Wasser zu, daß die entstehende Trübung eben wieder verschwindet. Beim Erkalten scheidet sich das Tribromphenol dann in weißen, sehr langen Nadeln aus.

[1]) Ber. 38 (1905) 1496.

[2]) Ann. 137 (1866) 209.

Eigenschaften: Haarfeine, sehr lange Nadeln vom Schmp. 93 bis 94°. Sehr leicht destillierbar. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

„Tribromphenolbrom",

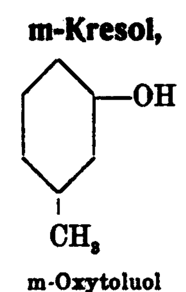


2,4,6,6-Tetrabrom-cyclohexadienon

Man fügt nach Kastle und Loevenhart[1]) die wäßrige Lösung von 4,7 g Phenol zu einer solchen von 13 ccm Brom, schüttelt und läßt das Reaktionsgemisch einige Stunden stehen. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff umkristallisiert.

Eigenschaften: Zitronengelbe Blättchen, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen, da die Substanz sich schon unterhalb ihres Schmelzpunktes zersetzt. Unlöslich in Wasser, Äther, kaltem Alkohol und Alkalien. Unterliegt beim Aufbewahren auch schon bei gewöhnlicher Temperatur der Zersetzung.

m-Kresol,



m-Oxytoluol

m-Kresol läßt sich aus reinem m-Toluidin in einer der Darstellung von p-Kresol entsprechenden Weise (s. S. 434) gewinnen.

Oder man kann die Eigenschaft des Thymols benutzen, beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Propylen und m-Kresol-Phosphorsäureester zu zerfallen. Die Ausführung des hierauf gegründeten Verfahrens gestaltet sich nach Städel und Kolb[2]) folgendermaßen:

[1]) Am. Chem. J. **27** (1902) 32.

[2]) Ann. **259** (1890) 209.

In einem 500 ccm fassenden Rundkolben werden 100 g Thymol mit 35 g Phosphorpentoxyd erhitzt, und zwar anfangs mäßig, später etwas stärker, jedoch ohne daß man die Masse zur Gasentwicklung kommen läßt. Man erhitzt ca. 1 Stunde unter stetem Umschütteln, bis das Pentoxyd vollständig gelöst ist. Hierauf wird die Gasentwicklung eingeleitet; der Rundkolben ist durch einen Kork mit knieförmig gebogener Glasröhre verschlossen, um zu verhindern, daß verdichtetes Wasser in die heiße Flüssigkeit zurücktropft. An dieses Gasableitungsrohr schließt man eine leere Waschflasche und eine W u l f f sehe Flasche an, die mit der berechneten Menge Brom beschickt ist. Während der Dauer der Gasentwicklung wird nur mäßig erhitzt, da von der Flüssigkeit nichts überdestillieren darf. Das Erhitzen dauert 8—10 Stunden, solange eben ohne Steigerung der Temperatur die Gasentwicklung anhält, und kann beliebig unterbrochen werden.

Die erkaltete Masse wird mit 150 g Kaliumhydroxyd und 1—2 ccm Wasser in einer Nickelschale zusammengebracht, vorsichtig unter stetem Umrühren erwärmt, bis Wasserdämpfe auftreten, welche den Beginn der Reaktion anzeigen; letztere ist sehr heftig und dauert etwa 2 Minuten. Während derselben muß ununterbrochen gerührt werden. (Schutzbrille, Handschuhe!) Hierauf läßt man erkalten, löst die Schmelze in etwa 400 bis 500 ccm Wasser, filtriert die alkalische Lösung und schüttelt sie mit Äther (etwa $^1/_4$ des Volumens) aus, um die unzersetzt gebliebenen Ester zu entfernen. Da mit den Estern auch etwas m-Kresol in den Äther übergeht, wird dieser Auszug mehrmals mit kleinen Mengen Natronlauge ausgeschüttelt, worauf man die wäßrig-alkalischen Flüssigkeiten vereinigt und mit Salzsäure ansäuert. Durch zweimaliges Extrahieren mit Äther entzieht man der wäßrigen Lösung nun das Kresol. Man trocknet den ätherischen Auszug mittels Natriumsulfat, dampft den Äther ab und reinigt das hinterbleibende m-Kresol durch Destillation. Auf diese Weise erhält man aus 100 g Thymol ca. 50 g m-Kresol.

E i g e n s c h a f t e n : Ölige Flüssigkeit, welche beim starken Abkühlen zu Kristallen erstarrt, die bei 2—3° schmelzen. Sdp. 202°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt.

p-Kresol,

$$HO-C_6H_4-CH_3$$

Die Darstellung von p-Kresol kann nach folgender Vorschrift erfolgen:

In einem Filtrierstutzen von ca. 3 Liter Inhalt löst man 50 g Paratoluidin in 2 Liter Wasser und 30 ccm konz. Schwefelsäure und bettet

dann den Filtrierstutzen in Eis. Zu der Lösung läßt man allmählich unter Umrühren eine ebenfalls gekühlte, gesättigte Lösung von 40 g Natriumnitrit fließen. Indessen erhitzt man in einem 2-Liter-Schnürkolben, der mit einem Tropftrichter versehen und mit einem langen Kühler verbunden ist, ein Gemisch von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 60 ccm Wasser zum Sieden und setzt durch den Tropftrichter allmählich die Diazoniumsalzlösung zu, und zwar in dem Maße, wie Wasser und p-Kresol abdestillieren. Zu dem Destillat gibt man 20 g festes Ätznatron, rührt gut um und filtriert durch ein feuchtes Faltenfilter in eine geräumige Porzellanschale, in der die tief braunrot gefärbte Flüssigkeit bis auf ca. 600 ccm eingedampft wird. Nun filtriert man abermals und läßt das Filtrat direkt in ein Gemisch von 20 ccm konz. Schwefelsäure und 60 ccm Wasser eintropfen, wobei das Kresol sich als gelbbraunes Öl abscheidet. (Aus der Mutterlauge läßt sich durch Ausäthern noch etwas Kresol gewinnen.) Dann wird zur Entfernung von gefärbten Nebenprodukten mit Zinkstaub und Salzsäure längere Zeit gekocht und mit Dampf destilliert. Das Destillat wird mit Kochsalz ausgesalzen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdestillieren des Äthers 30 g p-Kresol, das durch Destillation in einem Kohlensäurestrom farblos und rein gewonnen wird.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 36°. Sdp. 198°. Wenig löslich in Wasser.

Zur Unterscheidung von o- und m-Kresol dienen folgende Reaktionen: p-Kresol gibt mit Salzsäure und Kaliumchlorat kein gechlortes Chinon. Beim Schmelzen mit überschüssigem Kali entsteht p-Oxybenzoesäure.

Veratrol,

$—OCH_3$

$—OCH_3$

Brenzcatechindimethyläther

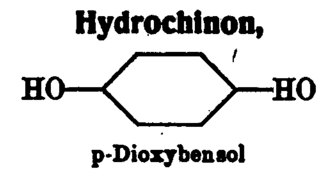
Nach Ullmann[1]) werden 11 g Brenzcatechin in 50 ccm 20proz. Natronlauge gelöst und zu der sich rasch braun färbenden Lösung 20 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt, worauf man die Flüssigkeit kräftig schüttelt. Es tritt dabei Erwärmung ein. Nach dem Erkalten zieht man das gebildete Veratrol mit Äther aus. Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand erstarrt beim Abkühlen zu langen Kristallnadeln.

Ausbeute 11,5 g.

Eigenschaften: Lange Kristallnadeln vom Schmp. 21°. Sdp. 205°.

[1]) Ann. 327 (1903) 115.

Hydrochinon,



p-Dioxybenzol

Die Darstellung von Hydrochinon erfolgt zweckmäßig nach folgender Ausführungsform [1]) einer von Nietzki[2]) stammenden Methode:

Zu einer Lösung von 25 g Anilin in einer Mischung von 200 g reiner konz. Schwefelsäure und 600 ccm Wasser, die sich in einem Filtrierstutzen befindet und von außen durch Eis auf 5° abgekühlt ist, läßt man unter ständigem Rühren mit der Turbine allmählich aus einem Tropftrichter eine Lösung von 25 g Natriumbichromat in 100 g Wasser hinzufließen. Sollte hierbei die Temperatur über 10° steigen, so unterbricht man den Zusatz des Chromates auf kurze Zeit und wirft einige Eisstückchen in das Reaktionsgefäß. Man läßt das Reaktionsgemisch dann an einem kühlen Ort über Nacht stehen und fügt zu ihm am nächsten Morgen wiederum unter Kühlen und Rühren eine Lösung von 50 g Natriumdichromat in 200 g Wasser. Nachdem man das Gemisch bis zum Nachmittag nochmals sich selbst überlassen hat, leitet man so lange gasförmige schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit intensiv darnach riecht, und läßt darauf 1 bis 2 Stunden stehen. Sollte der Geruch nach schwefliger Säure verschwinden, so leitet man nochmals ein und läßt wiederum einige Zeit stehen. Man schüttelt dann mehrmals mit Äther aus, verdampft den Äther, preßt den Rückstand auf Ton ab und kristallisiert unter Zusatz von etwas Tierkohle aus wenig Wasser um.

Ausbeute 16—20 g.

Eigenschaften: Farblose hexagonale Prismen vom Schmp. 169°. Löslich in 17 Teilen Wasser von 15°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol.

Hydrochinondimethyläther,

H_3CO — — OCH_3

Nach Ullmann [3]) schüttelt man eine Lösung von 11 g Hydrochinon in 100 ccm konz. Natronlauge mit 20 ccm Dimethylsulfat. Aus der Lösung scheiden sich 12 g Hydrochinondimethyläther in farblosen Schuppen aus.

Eigenschaften: Blätterige Kristalle vom Schmp. 55—56°. Sdp. 212,6°.

---

[1]) Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig 1910. Verlag von Veit & Co.

[2]) Ber. 19 (1886) 1467.

[3]) Ann. 327 (1903) 116.

Diacetyl-hydrochinon,

$H_3C \cdot CO \cdot O$—⬡—$O \cdot CO \cdot CH_3$

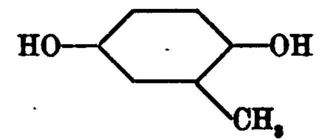
Zur Darstellung von Diacetylhydrochinon übergießt man nach Henle [1]) 220 g Hydrochinon mit 408 g Essigsäureanhydrid und ca. 1 ccm konz. Schwefelsäure, verreibt die Masse nach dem Erstarren mit Wasser, preßt ab und trocknet an der Luft.

Ausbeute 370—380 g.

Die Substanz läßt sich aus siedendem Alkohol umkristallisieren.

Eigenschaften: Farblose Tafeln, welche bei 123—124° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, schwerer in Alkohol und heißem Wasser. Sublimiert in Nadeln. Wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt.

Toluhydrochinon,



Zur Darstellung von Toluhydrochinon verfährt man nach H. Erdmann [2]) genau wie bei der Darstellung des Toluchinons (s. dort) und leitet in die nach dem Eintragen des Kaliumdichromates erhaltene saure Lösung so lange schweflige Säure ein, bis die Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen deutlich darnach riecht. Man äthert aus, trocknet die ätherischen Auszüge mit Chlorcalcium und destilliert den Äther ab. Bei Anwendung der für das Toluchinon angegebenen Mengenverhältnisse hinterbleiben 24 g kristallinischen Toluhydrochinons vom Schmp. 122 bis 124°. Umkristallisieren aus Xylol.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 124°. Sublimiert zum Teil unzersetzt.

Pyrogallol-trimethyläther,

H_3CO—⬡—OCH_3
OCH_3

Nach Ullmann [3]) werden 12,6 g Pyrogallol in 35 ccm 40proz. Natronlauge gelöst und langsam unter Schütteln mit 31 ccm Dimethyl-

[1]) Ann. 350 (1906) 334. — [2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke. — [3]) Ann. 327 (1903) 116.

sulfat versetzt. Aus der braunen Lösung, die sich stark erwärmt, scheidet sich allmählich ein dunkel gefärbter Niederschlag aus, der nach Beendigung der Umsetzung filtriert, mit Wasser gewaschen und mit Äther behandelt wird, wobei eine braune Substanz ungelöst bleibt. Der ätherische Auszug hinterläßt beim Abdestillieren 12 g Pyrogalloltrimethyläther.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 47°. Sdp. 235°.

Phloroglucin,

HO— —OH

OH

Sym. Trioxybenzol

Für die Darstellung von Phloroglucin ist folgende Methode von Weidel und Pollak[1]) empfehlenswert:

1,2 kg Sym. Trinitrobenzol werden mit 5,5 kg Zinn und etwa 12 Liter konz. Salzsäure reduziert. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung zur Entfernung der freien Salzsäure bis zur Bildung einer Kristallhaut eingedampft. Der Abdampfrückstand wird hierauf in Wasser gelöst und auf etwa 10 Liter verdünnt. Ein aliquoter Teil dieser Lösung wird mit $^1/_{10}$ n-Lauge titriert (Indikator Lackmus), wobei die gesamte Menge des Chlors, die als freie Salzsäure, als Zinnchlorür und im Zinndoppelsalze des Aminchlorhydrates vorhanden ist, bestimmt wird. Aus dem Resultate dieser Titration läßt sich die Menge Ätznatron berechnen, die der Masse zugesetzt werden muß, um sowohl die freie Säure, als auch $^2/_3$ des an Zinn gebundenen Chlors zu neutralisieren. Man hat dann in der Lösung die Verbindung $C_6H_3(NH_2 \cdot HCl)_3 \cdot 3SnCl_2$. (In einem praktischen Fall ergab die Rechnung, daß 2,6 kg Ätznatron erforderlich waren.) Man versetzt nun in einem emaillierten Topf mit der Lösung der berechneten Menge Ätznatron und verdünnt hierbei die ganze Masse auf 28 Liter. Beim Zusatz des Alkalis bildet sich ein im wesentlichen aus Stannohydroxyd bestehender gelbgefärbter Niederschlag. Die Flüssigkeit wird nun zum Sieden erhitzt und 20 Stunden im Sieden erhalten, wobei für Ersatz des verdampfenden Wassers gesorgt wird. Von dem Niederschlag, der seine ursprüngliche gelbe Farbe inzwischen in Weiß verwandelt hat, wird die siedende Flüssigkeit durch Filtrieren und Pressen getrennt. Der Rückstand wird noch einmal ausgekocht. Darauf werden die verdünnten Lösungen auf ca. 25 Liter eingedampft und einige Zeit in der Kälte stehen gelassen.

[1]) Monatsh. 21 (1900) 20.

Es scheidet sich nun nahezu reines Phloroglucin in schwach gelb gefärbten Kristallblättchen ab, die nach dem Absaugen durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhaftenden Salzlösung befreit werden. Erste Ausbeute ca. 590 g.

In der von den Kristallen getrennten Lösung wird das noch vorhandene Zinn durch Neutralisation mit Ätznatron oder Natriumkarbonat in der Siedehitze gefällt und das Filtrat vom abgeschiedenen Stannohydroxyd eingedampft, bis die Abscheidung von Chlornatrium beginnt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Amylalkohol, welcher Phloroglucin außerordentlich leicht löst, wiederholt ausgeschüttelt.

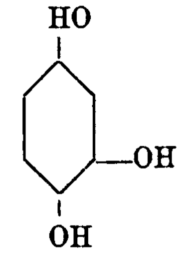
Die amylalkoholischen Lösungen geben nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf eine konz. wässerige Phloroglucinlösung, die — entsprechend eingeengt — beim Erkalten Phloroglucin abscheidet. Ausbeute ca. 240 g. Dieser zweite Anteil der Ausbeute ist weniger rein als der erste.

Durch Umkristallisieren wird die Verbindung rein erhalten.

Ausbeute ca. 90% der Theorie.

Eigenschaften: Große, rhombische Tafeln und Blättchen (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Verliert das Wasser bei 100°. Schmilzt wasserfrei, wenn rasch erhitzt, bei 217—219°, bei langsamem Erhitzen viel niedriger. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Absorbiert in alkalischer Lösung Sauerstoff, jedoch schwächer als Pyrogallol.

Oxyhydrochinon,



1,2,4-Trioxybenzol

Man kocht nach J. Thiele[1]) 50 g Oxyhydrochinontriacetat (s. dort) mit 10 ccm Methyl- oder Äthylalkohol und 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler und dampft dann im Vakuum bei möglichst niederer Temperatur bis zur Trockene ein. Das hinterbleibende Präparat ist zwar blaugrau gefärbt, aber doch fast ganz rein. Es kann noch gereinigt werden durch Umkristallisieren aus Äther.

Eigenschaften: Mikroskopische Täfelchen oder Blättchen vom Schmp. 140,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, fast gar nicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Benzol. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft rasch braun.

[1]) Ber. 31 (1898) 1248.

Oxyhydrochinontriacetat,

$OOOCH_3$

$-OOOCH_3$

$OCOCH_3$

Für die Darstellung von Oxyhydrochinontriacetat hat J. Thiele[1]) folgendes einfache Verfahren ausgearbeitet:

150 g Chinon werden allmählich unter Rühren in 400—450 g käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, welchem etwa 10 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter starker Erwärmung sehr schnell auf. Man hält die Temperatur durch Kühlung auf 40—50° und gießt, wenn alles Chinon eingetragen ist und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Triacetat fällt als rasch erstarrendes Öl ans und wird aus Methylalkohol umkristallisiert.

Ausbeute 80% der Theorie.

Eigenschaften: Nadeln (ans absolutem Alkohol) vom Schmp. 96,5—97°.

1,2-Dioxynaphthalin,

OH

-OH

β-Naphthohydrochinon

Zur Darstellung von 1,2-Dioxynaphthalin reduziert man nach Liebermann und Jacobson[2]) β-Naphthochinon (s. dort) mit schwefliger Säure. β-Naphthochinon löst sich schon in kleinen Mengen starker wässeriger schwefliger Säure in der Kälte reichlich auf, und nach kurzem Stehen scheidet sich das Naphthohydrochinon in silberglänzenden Blättchen ab. Die Mutterlauge liefert beim Verdunsten noch mehr von der Substanz in meist nadelförmigen Kriställchen.

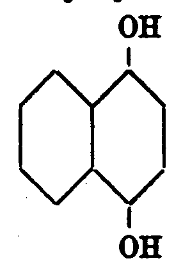
Da die wässerige Lösung auf die Haut außerordentlich reizend einwirkt, hüte man sich vor direkter Berührung.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen, die bei ca. 60° schmelzen. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe, die bei Luftzutritt in ein intensives Grün übergeht.

---

1) Ber. 31 (1898) 1247. — 2) Ann. 211 (1882) 58.

1,4-Dioxynaphthalin,



α-Naphthohydrochinon

α-Naphthohydrochinon wird nach R u s s i g[1]) in folgender Weise ans α-Naphthochinon (s. dort) erhalten: Je 32 g α-Naphthochinon werden mit 50 g Zinnchlorür, gelöst in 200 ccm konz. Salzsäure und 500 ccm Wasser, zusammen gerieben. Es entsteht ein zuerst grüner, dann schwarzer Brei, welcher bald farblos wird und sich nach dem Verdünnen mit Wasser auf das Volumen von $2^1/_2$ Liter Flüssigkeit beim Kochen klar auflöst. Die heiß filtrierte Lösung scheidet beim Erkalten das Dioxynaphthalin (etwas zinnhaltig) in federartig gruppierten, farblosen Nadeln ab.

Die Ausbeute beträgt 28 g; die Mutterlauge gibt beim Eindampfen auf $^1/_3$ ihres Volumens nooh 3 g.

Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure wird die Verbindung rein erhalten.

E i g e n s c h a f t e n : Lange Nadeln vom Sohmp. 176°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, Äther und Eisessig, wenig in heißem Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff und Ligroin.

1,8-Dioxynaphthalin,

OH OH

Nach H. E r d m a n n[2]) werden 60 g Kaliumhydroxyd mit 20 ccm Wasser und 14 g 1,8-Naphtholsulfonsäureanhydrid (s. dort) im Silbertiegel zusammengeschmolzen, wobei das Anhydrid schnell unter Gelbfärbung in 1,8-naphtholsulfonsaures Kalium übergeht. Nun erhitzt man auf 200—230° und erhält im gut bedeckten Tiegel unter zeitweiligem Umrühren mit einem Thermometer mit Kupfer- oder Silberhülse 15 bis

[1]) J. prakt. Chem. (2) 62 (1900) 32.
[2]) Ann. 247 (1888) 366.

20 Minuten auf dieser Temperatur. Die anfangs gelbgrüne Schmelze oxydiert sich an der Oberfläche sehr lebhaft und wird dabei schwarz. Nach dem Erkalten zerlegt man das Produkt durch etwa 300 ccm 13proz. Salzsäure, versetzt noch mit etwas konz. Salzsäure, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet, bringt mit ca. 1 Liter Wasser unter Erhitzen in Lösung und filtriert von einer sehr geringen Menge Harz ab. Beim Erkalten kristallisiert das 1,8-Dioxynaphthalin in langen schönen weißen Nadeln (beim schnellen Abkühlen in Blättchen), welche sich an der Luft leicht etwas grau färben. Dieselben schmelzen bei 140°. Ihnen haften nur noch Spuren von anorganischer Substanz an.

Aus je 14 g Naphtholsulfonsäureanhydrid werden über 6 g 1,8-Dioxynaphthalin direkt kristallisiert erhalten. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Extraktion mit Äther noch etwa 2 g erhalten.

Man kann das Dioxynaphthalin aus heißem Wasser unter Zusatz von schwefliger Säure umkristallisieren.

Bei der Darstellung in größerem Maßstab bedarf man eines eisernen Autoklavens mit Rührwerk, da ohne gute Durchmischung der Schmelze die Ausbeute sehr zu wünschen übrig läßt.

Eigenschaften: Lange, schöne Nadeln (aus Wasser bei langsamem Erkalten) vom Schmp. 140°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (auch in der Hitze), leicht löslich in Äther, Benzol und Toluol. Der Staub der Verbindung reizt heftig zum Niesen.

p-Oxybiphenyl,

C_6H_5—C_6H_4—OH

p-Oxybiphenyl wird nach H. Keller[1]) über die Diazoverbindung des Amidobiphenyls in folgender Weise erhalten: Um das schwer lösliche Chlorhydrat des Amidobiphenyls zur Diazotierung in möglichst feiner Verteilung zu erhalten, löst man 10 g der Base in Äther und gießt diese Lösung in verdünnte Salzsäure; dann entfernt man durch Aufblasen von Wasserdampf den Äther und diazotiert die Suspension nach erfolgter Abkühlung. Die Lösung der so erhaltenen Diazoverbindung wird in verdünnte kochende Schwefelsäure gegossen, und zwar so langsam, daß die Flüssigkeit immer in ruhigem Kochen bleibt. Da die Diazoverbindung verhältnismäßig recht beständig ist, muß $^3/_4$ Stunden gekocht werden, bis die Stickstoffentwicklung beendet ist. Aus dem in braunen Flocken ausgeschiedenen Reaktionsprodukt wird durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Wasser das Oxybiphenyl extrahiert. Es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit als kristallinisches, fast weißes Pulver aus.

[1]) Dissertation, München 1911.

Eigenschaften: p-Oxybiphenyl bildet ein weißes kristallinisches Pulver vom Schmp. 154°. In heißem Wasser ist es ziemlich schwer, in kaltem sehr wenig löslich.

Hydrophenanthrenchinon,

HO OH
C=C

9,10-Dioxyphenanthren; Phenanthrenhydrochinon

Man erwärmt nach Gräbe[1]) Phenanthrenchinon mit Alkohol und leitet Schwefeldioxyd ein, bis das Chinon in Lösung gegangen ist. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten, setzt dabei aber das Einleiten des Gases noch fort. Die Flüssigkeit bleibt nnn zur Vollendung der Reduktion noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wird, falls nötig, filtriert und durch Zusatz von Wasser das Hydrophenanthrenchinon zur Ausscheidung gebracht. Die Kristalle werden auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, in das man zur Verdrängung der Luft Kohlensäure eingeleitet hat. Auch ist es gut, auf den Trichter Kohlendioxyd zu leiten, um jede Oxydation zu verhindern. Man trocknet schließlich im Vakuum über Schwefelsäure oder in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator. In trockenem Zustand ist die Substanz ziemlich beständig.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen.

2-Anthrol,

H
C
—OH
C
H

2-Oxyanthracen

2-Anthrol erhält man durch Kalischmelze von Anthracen-2-sulfosäure. Da der Austausch hier weitaus schwieriger verläuft als bei der Anthrachinonsulfosäure, so muß man relativ hohe Temperatur anwenden und das Ätzkali zu wirklichem Fluß bringen.

[1]) Ann. 167 (1873) 139.

Nach Liebermann[1]) wird am besten die innen silberplattierte Kupferschale, in welcher das Schmelzen vorgenommen wird, in Eisenfeile eingebettet nnd rasch erhitzt. Beim Schmelzen des Kalis entwickeln sich starke Dämpfe und es schwimmen geschmolzene Massen in der Flüssigkeit. Weiterhin lösen sich diese und unter gelindem Aufschäumen wird die Masse dunkelbraungelb. Das Erhitzen wird beendet, wenn eine in Wasser gelöste Probe der Schmelze beim Ansäuern reichlich helle Flocken ausfallen läßt. Da die alkalische Lösung sich an der Luft leicht oxydiert, löst man die Schmelze nicht in Wasser, sondern bringt sie, indem man die Schale äußerlich mit kaltem Wasser ablöscht, zum Erstarren. Zu der erkalteten Schmelze gibt man in die Silberschale unter Kühlen in dem Maß halbverdünnte Schwefelsäure, daß kein Substanzverlust durch Übersteigen stattfindet, und beendet das Ansäuern nicht zu langsam. Die Substanz muß sich dann in nicht verharzten, hellgelben Flocken ausscheiden.

Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisieren aus Wasser-Alkohol-Gemisch 1 : 1 gereinigt.

Eigenschaften: Hell-lederfarbige Blättchen, die sich bei 200° zersetzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton usw. Die alkoholische Lösung fluoresziert rötlichviolett.

Anthrahydrochinon,

OH
C

C
OH

9,10-Dioxyanthracen

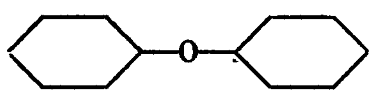
Die Reduktion von Anthrachinon zu Anthrahydrochinon erfolgt nach Gräbe und Liebermann[2]) zweckmäßig in folgender Weise: In einem Glaskolben wird gut gepulvertes Anthrachinon mit verdünnter Natronlauge erwärmt und mit Zinkstaub versetzt. Nach wenigen Minuten ist das Anthrachinon gelöst. Man gießt dann die rote, stark luftempfindliche Flüssigkeit durch ein großes Faltenfilter und säuert, um nach K. H. Meyer[3]) das Anthrahydrochinon kristallisiert zu erhalten, die rote Küpe des Anthrahydrochinons mit Schwefelsäure an, nachdem man sie in einem mit Kohlensäure gefüllten Scheidetrichter mit viel Äther überschichtet

[1]) Ann. 212 (1882) 49.
[2]) Ann. 160 (1891) 127.
[3]) Ann. 379 (1911) 60.

hat. Man schüttelt aus, trocknet und läßt über Schwefelsäure in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator langsam eindunsten. Dabei scheidet sich am Boden Anthrachinon in langen Nadeln ab, während das Anthrahydrochinon meist an den Wänden in schön ausgebildeten flachen braunen Nadeln hinterbleibt, die viel luftbeständiger sind als die feuchte amorphe Substanz. Durch Auskochen mit wenig Chloroform läßt sich das Anthrahydrochinon leicht von Anthrachinon befreien; man muß nur die chloroformfeuchte und daher sauerstoffempfindliche Substanz rasch in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsikkator bringen und durch Evakuieren trocknen.

Eigenschaften: Leicht löslich mit gelber Farbe und stark grüner Fluoreszenz in Alkohol, weniger leicht in Äther, sehr schwer in Chloroform und Benzol. Anthrahydrochinon ist ferner glatt löslich in kalten Alkalien (mit roter Farbe). Beim Erhitzen wird die Lösung tief dunkelrot, beim Abkühlen in einem Kältegemisch durchsichtig hellrot, beim Kochen wieder dunkelrot. Die alkalische Lösung bildet an der Luft sehr rasch durch Oxydation Anthrachinon.

Diphenyläther,



Diphenyloxyd; Phenyläther

Behandelt man Phenolate mit Brombenzol, so erfolgt selbst bei 12stündigem Erhitzen nur eine äußerst geringe Umsetzung. Fügt man aber dem Gemenge geringe Mengen von Kupfer zu, so erhält man, wie Ullmann und Sponagel[1]) gefunden haben, bereits nach 2stündigem Erhitzen etwa 90% der theoretischen Ausbeute an Phenyläther.

Man mischt in einem kleinen Kolben 15,7 g Brombenzol (1 Mol.) mit 11,8 g Phenol ($1^1/_4$ Mol.), fügt 6,2 g Ätzkali (von 90%) und ca. 0,1 g Kupferbronze (Naturkupfer C) hinzu und erhitzt im Ölbade am Rückflußkühler 2—$2^1/_2$ Stunden lang auf 210—230°. Dann leitet man durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf. Es gehen zuerst geringe Mengen Brombenzol über, dann destilliert der reine Phenyläther ab, der alsbald kristallinisch erstarrt und abfiltriert werden kann.

Ausbeute 12,7 g.

Eigenschaften: Aromatisch riechende, farblose Kristalle vom Schmp. 28°. Sdp. 257°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Verbindung ist sehr beständig.

[1]) Ber. 38 (1905) 2211.

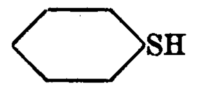
Biphenylenoxyd,

Nach Gräbe und Ullmann [1]) diazotiert man o-Aminophenyläther in salzsaurer Lösung und läßt die erhaltene Diazolösung zu bis zum beginnenden Sieden erhitzter 50proz. Schwefelsäure zutropfen. Sofort tritt heftige Stickstoffentwicklung ein. Nach der Zersetzung wird mit Wasserdampf destilliert. Das Biphenylenoxyd geht als Öl über, das sofort erstarrt. Es wird durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

Ausbeute ca. 30%.

Eigenschaften: Kristallschuppen vom Schmp. 80—81°. Sdp. 287—288°.

Thiophenol,



Phenylmerkaptan

Thiophenol läßt sich nach folgender Vorschrift von Bourgeois [2]) erhalten. Man trägt nach und nach in ein Gemisch von 400 Teilen Schwefelsäure, 1200 Teilen Wasser und 200 Teilen Zinkstaub nach dem Abkühlen auf 0° unter beständigem Umrühren entweder 100 Teile reines Phenylsulfochlorid oder das Rohprodukt aus 117 Teilen Phosphorpentachlorid und 100 Teilen trockenem benzolsulfosaurem Natrium ein. Das Reaktionsgemisch läßt man einige Stunden in der Kälte stehen, erhitzt dann zum Sieden, bis die Flüssigkeit nicht mehr milchig ist, treibt das Thiophenol mit Dampf über, entzieht es dem Destillat mit Äther und rektifiziert es.

Ausbeute 80—85%.

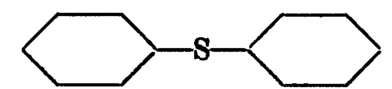
Eigenschaften: Lauchartig riechende Flüssigkeit, die unter 760 mm Druck bei 169,5° (korr.) siedet. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol. Erzeugt, auf die Haut gebracht, ein Brennen.

---

[1]) Ber. 29 (1893) 1876.

[2]) Ber. 28 (1895) 2319; s. a. Rec. trav. chim. Pays-Bas 18 (1899) 432; Gattermann, Die Praxis des org. Chemikers, 16. Aufl., S. 269.

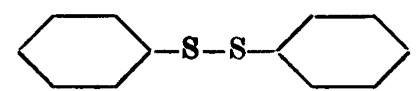
Phenylsulfid,



Man läßt nach Ziegler[1]) in eine auf 60—70° erwärmte Thiophenollösung eine Diazobenzollösung einfließen, wobei die Bildung unmittelbar erfolgt (in der Kälte können gefährliche Explosionen entstehen). Das entstandene Öl wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert.

Eigenschaften: Lauchartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 295° (unter 760 mm Druck) und vom spez. Gew. 1,13. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol, in allen Verhältnissen mischbar mit Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

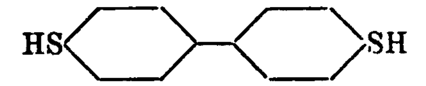
Phenyldisulfid,



Phenyldisulfid entsteht aus Thiophenol durch die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel. Man kann z. B. nach Otto[2]) so verfahren, daß man Thiophenol mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,11—1,12) erwärmt, bis es sich dunkel zu färben beginnt, und dann die Heizquelle sofort entfernt. Die Reaktion geht hierauf von selbst unter heftigem Stoßen zu Ende. Beim Erkalten erstarrt das Öl. Es wird mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Kleine, weiße Nadeln von eigentümlichem Geruch, die bei 60—61° schmelzen. Im Vakuum läßt sich die Verbindung unzersetzt destillieren. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol.

p, p'-Biphenyl-dimerkaptan,



Nach Zincke und Dahm[3]) wird p, p'-Diphenyldimerkaptan in folgender Weise gewonnen:

20 g Benzidin werden in 32 g konz. Salzsäure und 70 g Wasser gelöst; die Lösung wird mit 32 g konz. Salzsäure versetzt und der ent-

[1]) Ber. 23 (1890) 2471.

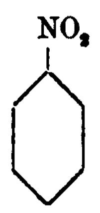
[2]) Ann. 143 (1867) 213.

[3]) Ber. 46 (1913) 3461.

standende Brei dann bei 0° mit 15 g Natriumnitrit, gelöst in 70 g Wasser, diazotiert. Die Diazolösung wird mit Natronlauge, soweit es geht, neutralisiert und dann langsam unter Umrühren zu einer auf 60° erwärmten Lösung von 40 g xanthogensaurem Kalium in 800 ccm Wasser zugefügt. Während des Eingießens setzt man zur Xanthogenatlösung allmählich 20 g Kupferpulver zu. Es scheidet sich zuerst ein gelber, sehr explosiver Niederschlag ab, der sich aber unter dem Einfluß des Kupferpulvers sehr rasch unter lebhafter Stickstoffentwicklung in ein braunes Öl verwandelt [1]), welches ohne weitere Reinigung verseift wird. Man löst in heißem Alkohol, setzt 40 g 33proz. Kalilauge zu, und kocht 6—7 Stunden am Rückflußkühler, fügt gegen Ende der Reaktion, um entstandenes Tetrasulfid wieder zu reduzieren, 10 g Natriumsulfid hinzu, kocht noch kurze Zeit und filtriert direkt in überschüssige verdünnte Salzsäure. Unter lebhafter Entwicklung von Kohlenoxysulfid scheidet sich das Merkaptan aus; durch Umlösen in Alkali und Umkristallisieren aus Eisessig wird es gereinigt. Besitzt das Produkt gelbliche Färbung, so muß es mit Tierkohle behandelt werden.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Blätter vom Schmp. 175°. In Eisessig, Alkohol und Benzol ist die Verbindung in der Kälte mäßig löslich; leichter löst sie sich beim Erwärmen.

Nitrobenzol,



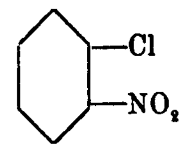
Nitrobenzol ist ein Produkt der Großtechnik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Hellgelbe, ölige Flüssigkeit, die beim Kühlen mit Eis erstarrt. Die Kristalle schmelzen bei + 3,6°. Siedepunkt bei 760 mm 209° (korr.); bei 8,66 mm 84,5°; bei 16,68 mm 95°; bei 32,84 mm 108°; bei 51 mm 116,4°; bei 76 mm 121,3°. Spez. Gew. 1,2116 (bei 13°). In Wasser fast ganz unlöslich; mit den meisten organischen Solventien mischbar. Nitrobenzol ist ein ziemlich starkes Gift, so daß man sich vor dem Einatmen seiner Dämpfe hüten muß.

---

[1]) Unterbleibt der Zusatz von Kupferpulver, so zersetzt sich die entstandene Diazoverbindung sehr leicht explosionsartig unter Bildung verschiedener Nebenprodukte.

o-Nitrochlorbenzol,



Nach Ullmann[1]) werden 30 g o-Nitroanilin in 150 ccm roher Salzsäure gelöst, worauf man die Flüssigkeit unter ständigem Rühren auf 200 g Eis gießt. Es scheidet sich sofort ein dicker Brei von salzsaurem o-Nitroanilin aus, und die Temperatur der Flüssigkeit sinkt auf — 8 bis — 10°. Durch eine Hahnpipette läßt man nun 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser, zufließen, wobei man die Pipette als Rührer benutzt. Nach einiger Zeit ist eine völlig klare Diazolösung entstanden. Nun bringt man in einen $1^1/_2$-Liter-Kolben 15 g entfettete Kupferbronze (s. S. 393, Anm.) und benetzt sie mit etwas Salzsäure. Fügt man jetzt die Diazoniumsalzlösung in ziemlich raschem Tempo unter beständigem Umschütteln hinzu, so findet unter heftigem Aufschäumen Bildung von o-Nitrochlorbenzol statt. Man läßt einige Zeit stehen und destilliert dann im Dampfstrom. Das zuerst ölige Nitrochlorbenzol erstarrt bald und wird zur Entfernung vorhandener Spuren von o-Nitrophenol in Äther gelöst und mit Natronlauge und dann mit Salzsäure gewaschen. Das nach dem Abdestillieren des Äthers so erhaltene o-Nitrochlorbenzol ist völlig rein.

Ausbeute 22—23 g (65% der Theorie).

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 32,5°. Sdp. 245,5° bei 753 mm Druck. Spez. Gew. 1,368 bei 22° (flüssig).

o-Nitrobrombenzol,

30 g o-Nitroanilin werden nach Ullmann[2]) in 45 g konz. Schwefelsäure gelöst, auf 250 g Eis gegossen und wie für die Darstellung des o-Nitrochlorbenzols (s. oben) beschrieben mit 15 g Natriumnitrit diazotiert. Die entstandene klare Flüssigkeit läßt man langsam zu einer auf 40° erwärmten Kupferbromürlösung fließen, die erhalten wird durch Auflösen von 27 g Kupfervitriol in 200 g Wasser, Hinzugabe von 75 g Natriumbromid und 6,8 g Kupferbronze, und kurzes Kochen bis zur vollständigen Entfärbung.

---

[1]) Ber. **29** (1896) 1879.

[2]) Ber. **29** (1896) 1880.

Aus der Reaktionsflüssigkeit äthert man das o-Nitrobrombenzol aus, reinigt die ätherische Lösung mit Natronlauge und Salzsäure und destilliert den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand.

Ausbeute 30—31 g reines o-Nitrobrombenzol (68—70% der Theorie).

Eigenschaften: Lange, schwach gelbliche, spießige Kristalle vom Schmp. 43°. Sdp. 260°.

p-Nitrobrombenzol,

Br—C_6H_4—NO_2

Nach H. Erdmann [1]) verfährt man folgendermaßen:

Man erhitzt in einem mit langem Steigrohr und Tropftrichter versehenen Kolben 300 g Brombenzol auf 50° und läßt unter gutem Umschütteln ein Gemisch von 85 ccm roter rauchender Salpetersäure und 180 ccm konz. Schwefelsäure (Monohydrat) zutropfen. Das Eintropfen der Säure muß so reguliert werden, daß die auftretenden roten Dämpfe nicht aus dem oberen Ende des Steigrohrs entweichen. Sobald alle Säure eingetragen ist, läßt man unter ständigem Umschütteln die Temperatur allmählich bis auf 120° steigen, gießt nach dem Erkalten den erhaltenen Kristallbrei in Wasser, saugt ab und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion nach. Die Ausbeute an rohem Nitroprodukte beträgt ca. 380 g. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ca. 300 g reines p-Bromnitrobenzol.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 126—127°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol. Sublimiert beim Erhitzen auf dem Wasserbade ohne zu schmelzen.

1,2-Dibrom-4-nitrobenzol,

Br—C_6H_3(Br)—NO_2

Nach einer Methode von Scheufelen [2]) werden je 14 g p-Nitrobrombenzol, 4 g sublimiertes Eisenchlorid und 11,2 g Brom, das man vorher mit Schwefelsäure trocknet, im Einschmelzrohr 50 Stunden auf 90° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweichen bedeutende Mengen von Bromwasserstoff. Die rotbraune, zähflüssige Reaktionsmasse wird in Wasser ge-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ann. 231 (1885) 169; vgl. Hosäus, Monatshefte 14 (1894) 324.

gossen, bis zum Verschwinden der Eisenreaktion gewaschen und hierauf aus heißem 90proz. Alkohol umkristallisiert, wobei die Verbindung in gelblichweißen Blättchen und Nadeln erhalten wird.

Ausbeute 90% der Theorie.

Eigenschaften: Gelblichweiße Blättchen und Nadeln vom Schmp. 59°.

m-Dinitrobenzol,

$C_6H_4(NO_2)_2$ (1,3)

Die Darstellung von m-Dinitrobenzol geschieht nach H. Erdmann[1]) in folgender Weise:

Ein Gemisch von 220 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) und 140 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) läßt man langsam in 225 ccm Benzol einlaufen, das sich in einem Porzellanbecher befindet und in diesem vorher auf ca. 50° erwärmt ist. Man rührt gut mit einem durch eine Turbine getriebenen Porzellanquirl um, wobei die Temperatur sich infolge der Reaktion erhöht, und reguliert den Zulauf des Säuregemisches so, daß das Benzol nicht ins Sieden gerät. Sobald alle Säure eingetragen ist und eine Probe der oberen Flüssigkeitsschicht in Wasser untersinkt, trennt man das aufschwimmende Gemisch von Nitro- und Dinitrobenzol im Scheidetrichter von der Säure und gibt es in den Porzellanbecher zurück. Man erwärmt denselben auf einem Sandbade und läßt eine Mischung von 150 ccm obiger Salpetersäure mit 240 ccm konz. Schwefelsäure unter fortwährendem Umrühren eintropfen. Die Temperatur soll dabei ca. 80—85° betragen. Man erhitzt unter Umrühren so lange, bis eine Probe des auf der Oberfläche abgeschiedenen Öles beim Erkalten vollständig erstarrt. Dann läßt man erkalten, saugt die abgeschiedenen Kristalle ab und wäscht sie mit Wasser und Sodalösung. Ihr Gewicht beträgt 400 g.

Das rohe Dinitrobenzol, welches schon bei ca. 80° schmilzt, wird in 1 Liter heißem Alkohol auf dem Wasserbade in einem Erlenmeyerkolben gelöst und durch Abkühlen in kaltem Wasser wieder zur Abscheidung gebracht. Durch Umschütteln verhindert man dabei die Bildung größerer Kristalle. Man saugt das Kristallmehl auf einem Nutschenfilter ab und bringt es noch feucht in den Erlenmeyerkolben zurück, wo es wieder mit 1 Liter Alkohol auf dem Wasserbade in Lösung gebracht wird. Dieses Umkristallisieren setzt man so lange fort, bis der Schmelzpunkt des Di-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

nitrobenzols auf 89—90° gestiegen ist, was etwa nach viermaliger Kristallisation der Fall ist. Wenn man die Mutterlaugen mit einem Siedeaufsatz aus dem Wasaerbade abdestilliert, kann man den übergehenden Alkohol, der wegen seines Nitrobenzolgeruches zu anderen Zwecken nicht mehr tauglich ist, zum weiteren Umkristallisieren des Dinitrobenzols wieder verwenden. Man könnte das rohe entsäuerte Dinitrobenzol ohne Gefahr direkt destillieren, wenn man nur die Überhitzung der Dämpfe vermeiden würde; es geht dabei sofort sehr konstant über, zeigt aber nach wie vor einen viel zu niedrigen Schmelzpunkt. Die Destillation ist also zur Reinigung des m-Dinitrobenzols ganz wertlos, offenbar weil das dem rohen Nitrierungsprodukt in nicht ganz unbedeutender Menge beigemischte o-Dinitrobenzol sowie auch das p-Dinitrobenzol im Siedepunkt sich vom m-Dinitrobenzol kaum unterscheidet.

Eigenschaften: Dünne rhombische Tafeln oder große Spieße vom Schmp. 89,9°; Sdp. 297° (korr.). In kochendem Alkohol ist m-Dinitrobenzol in jedem Verhältnis löslich; bei 24,6° lösen 100 Teile absoluten Alkohols 5,9 Teile m-Dinitrobenzol.

Sym. Trinitrobenzol,

O_2N— ⬡ —NO_2

NO_2

1,3,5-Trinitrobenzol

Nach Hepp[1]) und Lobry de Bruyn[2]) verfährt man folgendermaßen: Je 60 g m-Dinitrobenzol werden mit 1 kg kristallisierter rauchender Schwefelsäure und 500 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) 1 Tag lang auf 100° und 4 Tage lang auf 110° erhitzt. Man gießt dann die Reaktionsmasse in Eiswasser, filtriert, wäscht mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung aus und kristallisiert aus Alkohol um.

Zweckmäßig läßt sich Trinitrobenzol auch darstellen durch einstündiges Kochen von 10 g Trinitrobenzoësäure mit 200 ccm Wasser.

Eigenschaften: Hellgelbe Prismen oder (aus viel heißem Wasser) farblose Blättchen vom Schmp. 123°. Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther und Alkohol, sehr leicht in Benzol.

---

1) Ann. 215 (1882) 345.

2) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13 (1894) 149.

Pikrylchlorid,

Cl

O_2N — — NO_2

NO_2

1-Chlor-2,4,6-trinitrobenzol

Man mischt nach Jackson und Gazzolo[1]) 25 g trockene Pikrinsäure mit 50 g Phosphorpentachlorid in einem großen Erlenmeyerkolben, der mit einem Luftkühler versehen ist, und erwärmt (zunächst vorsichtig), bis die eintretende lebhafte Reaktion vorüber ist und der Inhalt des Kolbens eine sehr dunkelbraune Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten stellt man den Kolben in Eis und behandelt seinen Inhalt mit Eiswasser, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nicht beträchtlich steigt. Der gebildete Rückstand wird abfiltriert, getrocknet, mit Äther gewaschen und aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Fast farblose Nadeln (aus Alkohol, Äther oder Ligroin) vom Schmp. 83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Alkohol. Geht beim Kochen mit Sodalösung in Pikrat über.

o-Nitrophenol und p-Nitrophenol,

—OH / —NO_2 und OH / NO_2

Bei der Nitrierung von Phenol entsteht stets das o- und das p-Substitutionsprodukt nebeneinander. Um Bildung höherer Nitroverbindungen zu vermeiden, führt man die Nitrierung zweckmäßig nach folgender Vorschrift von Henle[2]) aus: 50 g Phenol, durch Erwärmen mit 5 ccm Wasser verflüssigt, werden unter Schütteln und Kühlung mit Wasser allmählich in 300 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,11 eingetropft, wobei Braunfärbung und Harzabscheidung eintritt. Dann läßt man mehrere Stunden

[1]) Am. Chem. J. 23 (1900) 384.

[2]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1900. Akad. Verlagsgesellschaft.

unter zeitweisem Umschütteln in kaltem Wasser stehen, gießt die Säure tunliohst ab, wäscht das harzige, im Kolben bleibende Öl einige Male mit Wasser und destilliert es mit Wasserdampf. o-Nitrophenol geht als gelbes, schnell erstarrendes Öl über. Die schon völlig reinen Kristalle werden abgepreßt und im nicht evakuierten Exsikkator getrocknet.

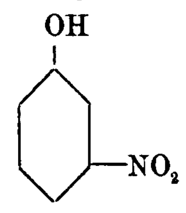
Ausbeute 16—20 g.

Zur Isolierung des p-Nitrophenols kocht man den harzigen Destillationsrückstand mit ca. 300 ccm 10proz. Natronlauge und etwas Tierkohle, dampft das noch heiße, dunkle Filtrat ein, bis ein herausgenommener Tropfen erstarrt, und läßt erkalten. Das abgeschiedene p-Nitrophenolnatrium wird abgesaugt, mit 10proz. Natronlauge gewaschen, auf Ton abgepreßt und, falls es noch nicht rein gelb ist, in wenig Wasser gelöst und mit konz. Natronlauge gefällt. Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet verdünnte Salzsäure das p-Nitrophenol als kristallinisch erstarrendes Öl ab. Schließlich wird das Produkt aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

Eigenschaften: o-Nitrophenol bildet schwefelgelbe Nadeln oder Prismen vom Schmp. 44°. Sdp. 214°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasserdampf flüchtig.

p-Nitrophenol bildet farblose Nadeln oder monokline Säulen vom Schmp. 114°. In Wasser nicht unbeträchtlich löslich; sehr leicht löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

m-Nitrophenol,



Man löst nach Bantlin[1]) m-Nitranilin in soviel verdünnter Schwefelsäure, daß beim Abkühlen ein dicker Brei des Sulfates entsteht, und fügt unter guter Kühlung so lange Kaliumnitritlösung hinzu, bis alles gelöst ist. Man verdünnt dann mit 10proz. Schwefelsäure (auf 10 g Nitranilin $1^1/_2$ Liter Säure 1 : 10), kocht und schüttelt die filtrierte Lösung mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers reinigt man nach Henriques[2]) die Substanz am besten so, daß man sie mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) auskocht, die Lösung bis etwa 40—50° erkalten läßt und abgießt oder filtriert. Versäumt man diese Vorsichtsmaßregel, so fällt der

[1]) Ber. **11** (1878) 2100.

[2]) Ann. **215** (1882) 323.

größte Teil der Substanz ölig und gelb aus, während man die Verbindung auf die angegebene Weise leicht schneeweiß erhält.

Eigenschaften: Fast farblose Kristalle (aus Salzsäure) vom Schmp. 96°. Sdp. 194° bei 70 mm Druck. Destilliert bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

o-Nitroanisol,

$C_6H_4(NO_2)(OCH_3)$ (1,2)

I. Aus Anisol

Nach einer Methode von Pictet und Khotinsky[1]) läßt sich Anisol leicht mittels Acetylnitrat nitrieren.

Die Darstellung des Acetylnitrates erfolgt nach den genannten Autoren in der Weise, daß man Salpetersäureanhydrid (durch Destillation von konz. Salpetersäure und Phosphorpentoxyd bereitet) in die gleiche Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid einträgt. Es erfolgt sofortige Auflösung ohne merkliche Temperaturerhöhung. Das Produkt wird der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Unter 70 mm Druck geht das Acetylnitrat als farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,24 bei 15° über. Es zieht begierig Wasser an und wird davon in seine Komponenten zerlegt.

Die Ausführung der Nitrierung geschieht in folgender Weise[2]): Eisgekühltes Anisol wird langsam mit der äquimolekularen Menge Acetylnitrat versetzt, drei Stunden sich selbst überlassen und unter vermindertem Druck destilliert. Neben einem Vorlauf erhält man o-Nitroanisol in einer Ausbeute von mehr als 90%.

II. Aus o-Nitrophenol

Nach Ullmann[3]) werden 30 g fein gepulvertes, bei 105° getrocknetes o-Nitrophenolnatrium noch warm in einen Kolben eingefüllt und mit 10 ccm Toluol und 24 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat übergossen. Unter zeitweisem Rühren erhitzt man während einer Stunde im Ölbade auf 110—120°, bis die orangegelbe Farbe der Schmelze verschwunden ist. Man verdünnt dann mit Wasser, macht alkalisch, kocht auf und extrahiert

---

[1]) Ber. 40 (1907) 1163.

[2]) Weyl, Methoden der org. Chemie. Leipzig 1911. Verlag von G. Thieme.

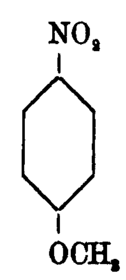
[3]) Ann. 327 (1903) 114.

das gebildete o-Nitroanisol mit Äther. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum fraktioniert.

Ausbeute 26 g (93% der Theorie).

Eigenschaften: Flüssigkeit, die bei Eiskälte erstarrt. Schmp. 9°; Sdp. 276° bei 734 mm Druck.

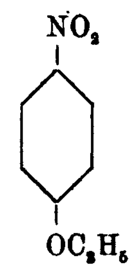
p-Nitroanisol,



Nach Ullmann[1]) werden 14 g p-Nitrophenol in 55 ccm 10proz. Natronlauge gelöst und mit 10 ccm Dimethylsulfat einige Zeit kräftig geschüttelt. Es scheiden sich 11,2 g p-Nitroanisol aus. Aus der alkalischen Mutterlauge kann nach Zusatz von wenig Dimethylsulfat noch eine kleine Menge Äther gewonnen werden.

Eigenschaften: Große rhombische Säulen vom Schmp. 54°. Sdp. 258—260°. Spez. Gew. 1,233 bei 20°.

p-Nitrophenetol,



Die Darstellung von p-Nitrophenetol durch Erhitzen von p-Nitrophenolnatrium mit äthylschwefelsaurem Salz ist nicht ungefährlich, weil dabei gelegentlich Explosionen eintreten. H. Erdmann[2]) empfiehlt daher die folgende Methode, welche bei peinlichem Ausschluß von Wasser gute Ausbeuten liefert:

200 g sehr sorgfältig bei 110° getrocknetes p-Nitrophenolnatrium werden mit 1 Liter absolutem, über frisch gebranntem Kalk entwässertem Alkohol übergossen und nach Zugabe von 140 g Bromäthyl im eisernen

[1]) Ann. 327 (1903) 115.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Autoklaven 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man destilliert dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, saugt das rasch erstarrende p-Nitrophenetol ab und reinigt es durch Destillation im Vakuum oder durch Wasserdampfdestillation.

Eigenschaften: Weiße, kurze, dicke Prismen von anisartigem Geruch, die bei 60° schmelzen. Siedepunkt unter 758 mm Druck 283°. Vollkommen unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

2, 4, 6-Trinitrophenol-(1),

OH

O_2N— —NO_2

NO_2

Pikrinsäure

Pikrinsäure ist ein billiges Produkt der Großtechnik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Vollkommen reine Pikrinsäure ist farblos. Durch Absorption von Ammoniak aus der Luft färbt sie sich gelb. Das gewöhnliche Präparat des Handels ist hellgelb. Schmp. 122,5°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; verpufft bei raschem Erhitzen. Schmeckt sehr bitter. 100 Teile Wasser lösen bei 5° 0,626 Teile, bei 15° 1,161 Teile, bei 20° 1,225 Teile, bei 77° 3,89 Teile Säure. Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8—10% Pikrinsäure. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2,4,6-Trinitroresorcin,

OH

O_2N— —NO_2

—OH

NO_2

Styphninsäure

Die Darstellung von Styphninsäure erfolgt nach Merz und Zetter[1]) mit guter Ausbeute in folgender Weise:

Man sulfoniert zunächst Resorcin, indem man es fein gepulvert in

[1]) Ber. 12 (1879) 2037.

kleinen Portionen zur 5—6fachen Menge konzentrierter, auf etwa 40° erwärmter Schwefelsäure hinzusetzt. Dabei ist kräftig umzurühren; ein neuer Zusatz soll erst dann erfolgen, wenn die eingetragene Substanz sich vollständig gelöst hat, da sonst rote Knollen entstehen, welche bei der weiteren Verarbeitung sehr stören. Die Auflösung geht rasch und unter so großer Wärmeentwicklung vor sich, daß die Temperatur auch ohne weitere Wärmezufuhr auf 40° bleibt oder sogar um einige Grad höher steigt. Sobald alles Resorcin gelöst ist, gießt man die rote klare Lösung in eine große flache Schale und stellt diese aufs Wasserbad. Die Flüssigkeit erstarrt hier sehr bald zu einem steifen Brei von feinen Nadeln der Disulfonsäure. Man kühlt nun die Schale mittels Eiswasser und läßt unter tüchtigem Umrühren konz. Salpetersäure, welcher etwa 10 Gewichtsprozente Wasser zugefügt worden sind, eintropfen. Die Temperatur der Mischung soll dabei 10—12° nicht überschreiten. Die Reaktionsmasse wird bald gelb und setzt mehr und mehr gelbe, kristallinische Produkte ab. Weiterhin verwendet man Salpetersäure ohne Wasserzusatz und endlich rauchende Salpetersäure. Der gesamte Säurezusatz soll etwa das 2—2$^1/_2$-fache der nach der Theorie notwendigen Menge betragen.

Die Reaktionsmasse, ein Brei aus körnig kristallinischer, gelblicher Substanz in einer rötlichen Flüssigkeit, wird über Nacht sich selbst überlassen, dann allmählich in das 1$^1/_2$—2fache Volumen kaltes Wasser eingetragen, worauf man das ausgeschiedene hellgelbe Nitroprodukt durch Dekantieren und dann auf dem Saugfilter bis zum Verschwinden aller Schwefelsäure wäscht. Schließlich wird auf dem Wasserbade getrocknet.

Durch Eindampfen der Mutterlaugen lassen sich weitere, nicht unerhebliche Mengen der Substanz erhalten.

Ausbeute ca. 90—95% der Theorie.

Eigenschaften: Große, schwefelgelbe, hexagonale Kristalle vom Schmp. 175°. Löst sich in 156 Teilen Wasser von 14° und wird aus der Lösung schon durch kleine Mengen einer starken Säure gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Verpufft bei raschem Erhitzen.

m-Nitrotoluol,

CH_3

—NO_2

Für die Darstellung von m-Nitrotoluol gibt das Lehrbuch von V. Meyer und J. Jacobson[1]) folgende Vorschrift:

[1]) II, 1, Leipzig 1902. Verlag von Veit & Co.

100 g p-Acettoluidid — erhältlich durch 15stündiges Kochen von 2 Teilen p-Toluidin mit 3 Teilen Eisessig, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser, Filtrieren, Waschen und Trocknen — werden mit einem Gemisch von 200 g gewöhnlicher konz. Salpetersäure und 200 g rauchender Salpetersäure nitriert. Man verfährt dabei so, daß man das Acettoluidid in Portionen von 2—3 g zur Salpetersäure bringt, bis die Temperatur von 35° erreicht ist; von nun an kühlt man durch Einstellen in Wasser und trägt weiter kleine Portionen unter stetem Umrühren in solchem Tempo ein, daß die Temperatur zwischen 35 und 40° bleibt. Nachdem alles eingetragen ist, rührt man noch einige Minuten um, läßt kurze Zeit stehen und gießt in viel Wasser. Das abgeschiedene Nitroacettoluidid wird filtriert, mit Wasser ausgewaschen, tüchtig abgesaugt und endlich von dem anhängenden Wasser befreit, indem man es im Wasserbade schmilzt und nach dem Erkalten das Wasser von dem wieder erstarrten Kristallkuchen abgießt.

Das so gewonnene Nitroacettoluidid löst man in möglichst wenig heißem Alkohol und setzt etwas mehr als 1 Mol. Ätzkali, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Reaktion vollzieht sich unter kurzem Aufkochen, und beim Erkalten scheidet sich das Nitrotoluidin in roten Nadeln (Schmp. 116°) aus. Es wird nun in 3 Teilen Alkohol gelöst und allmählich mit 3 Teilen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erkalten läßt man (unbekümmert darum, ob ein Teil des Nitrotoluidins sich als Sulfat wieder abgeschieden hat) tropfenweise eine möglichst gesättigte wässerige Lösung von etwas mehr als 1 Mol. Natriumnitrit unter häufigem Schütteln zufließen. Man erhitzt darauf zur Vollendung der Reaktion auf dem Wasserbade, bis die Stickstoffentwicklung aufhört, destilliert den Alkohol ab, treibt das Nitrotoluol mit Wasserdampf über, trocknet es mit Chlorcalcium und rektifiziert es.

Eigenschaften: Flüssigkeit, die in Eiskälte erstarrt. Schmp. + 16°. Sdp. 230—231°. Spez. Gew. 1,168 bei 22°.

o-Nitrobenzylchlorid,

CH_2Cl

NO_2

Nach einer Methode von Häußermann und Beck[1]) werden 200 g reines o-Nitrotoluol in einem Kolben mit 100 g Schwefel gemischt und im Ölbade erhitzt. Sobald die Temperatur auf 120—130° gestiegen ist, leitet man einen sorgfältig getrockneten Chlorstrom in möglichst feiner Ver-

[1]) Ber. 40 (1907) 4324.

teilung durch die Mischung. Ein an den Kolben angesetzter nicht zu kurzer Kühler verdichtet die mit dem Chlorwasserstoff und Chlordämpfen mitgerissenen Mengen von Nitrotoluol. Die entweichenden Gase werden in Absorptionsgefäßen mit Wasser und Natronlauge unschädlich gemacht. Nach ca. 10stündigem Erhitzen auf 120—130° ist in dem austretenden Gasgemenge keine nennenswerte Quantität von Chlorwasserstoff mehr nachweisbar. Man unterbricht dann die Operation, behandelt das Reaktionsprodukt zur Zerstörung des darin enthaltenen Chlorschwefels mit Wasser und destilliert die durch ausgeschiedenen Schwefel stark getrübte Flüssigkeit mit Wasserdampf.

Zunächst geht unverändertes o-Nitrotoluol über; die schwerer flüchtigen Teile des Destillates werden gesondert aufgefangen und vom Wasser getrennt. Nach mehrtägigem Stehen bei niedriger Temperatur scheiden sich gut ausgebildete rhombische Kristalle von o-Nitrobenzylchlorid ab (ca. 30 g), die nach dem Abpressen des anhängenden Oles aus Alkohol umkristallisiert werden. Selbst bei Anwendung sehr starker Kühlung gelingt es jedoch nicht, die ganze Menge (30%) des gebildeten o-Nitrobenzylchlorides aus dem öligen Destillat auszuscheiden.

Eigenschaften: Derbe Kristalle, die bei 47—49° schmelzen. Leicht löslich in heißem Benzol, Äther und Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol.

o-Nitro-p-kresol,

CH_3 — NO_2 — OH

3-Nitro-4-oxy-toluol

Nach G. Schultz[1]) werden 100 g p-Kresol (Schmp. 36°) in 200 g Benzol gelöst und während 1 Stunde unter Rühren bei ca 20° (Wasserkühlung!) mit 300 g Salpetersäure (aus 1 Teil roher Salpetersäure und 1 Teil Wasser) behandelt. Dann wird das Gemisch geschüttelt und nach Absitzen der beiden Schichten die unten befindliche Salpetersäure abgezogen. Die Benzollösung wird mit Wasserdampf behandelt, wobei das Benzol mit etwas o-Nitro-p-kresol zuerst übergeht. Letzteres wird mit Natronlauge daraus entfernt und aus dem Natriumsalz durch verdünnte Schwefelsäure wieder in Freiheit gesetzt und mit der Flüssigkeit, die beim Ab-

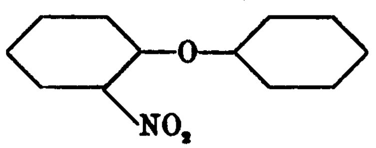
[1]) Ber. 40 (1907) 4324.

treiben des Benzols hinterblieb, vereinigt. Das gesamte Nitrokresol wird darauf mit Wasserdampf übergetrieben.

Ausbeute 126 g (89% der Theorie).

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 32—33°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser.

o-Nitrodiphenyläther,



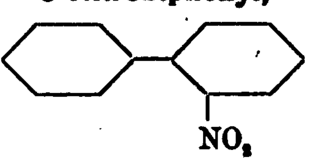
Die Verbindung wird nach Häußermann und Teichmann[1]) durch Einwirkung von o-Nitrochlorbenzol auf Kaliumphenolat erhalten. Handelt es sich um die Darstellung von kleinen Quantitäten, so wendet man nach Ullmann[2]) am besten Nitrobrombenzol an, sowie Kaliumphenolat, das aus metallischem Kalium frisch bereitet wird.

2 g Kalium werden in 20 g Phenol gelöst. Dazu fügt man 10 g o-Nitrobrombenzol und erhitzt das Reaktionsgemisch 4 Stunden zum Sieden. Das erhaltene Produkt wird in Äther gelöst, vom Natriumbromid abfiltriert und mit Natronlauge geschüttelt. Die ätherische Lösung liefert nach dem Verdunsten den o-Nitrodiphenyläther. Zur Reinigung kann man ihn im Vakuum destillieren.

Ausbeute quantitativ.

Eigenschaften: Hellgelbes Öl vom Siedepunkt gegen 205° (bei 45 mm Druck) oder 235° (bei 60 mm Druck). Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol.

o-Nitrobiphenyl,



o-Nitrobiphenyl erhält man nach H. Keller[3]) als Nebenprodukt bei der Darstellung von p-Nitrobiphenyl. Nachdem man aus der bei der Gewinnung von p-Nitrobiphenyl erhaltenen Eisessigmutterlauge (s. dort) durch vorsichtigen Wasserzusatz die Hauptmenge dieses Produktes ausgeschieden hat, versetzt man das Filtrat mit viel Wasser, wäscht das gefällte dickflüssige Öl mit Wasser und nimmt es mit Äther auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung wird der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das o-Nitrobiphenyl geht unter 22 mm

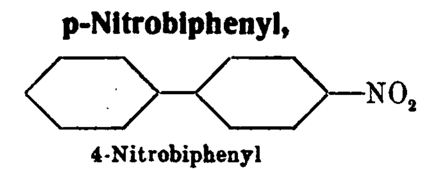
[1]) Ber. 27 (1894) 1448. — [2]) Ber. 29 (1896) 1880. — [3]) Dissertation, München 1911.

Druck bei 198°, unter 36 mm bei 204° als hellgelbes Öl über, das beim Reiben oder Impfen zu tafelförmig vereinigten spießigen Nadeln vom Schmp. 37° erstarrt.

Bei der Nitrierung von 1 kg Biphenyl in der für die Darstellung des p-Nitrobiphenyls angegebenen Weise erhält man etwa 200 g der o-Verbindung.

Eigenschaften: Dicke hellgelbe Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 37°. Siedet unzersetzt bei etwa 320°.

p-Nitrobiphenyl,



4-Nitrobiphenyl

1. 10 g Biphenyl werden nach Ullmann[1]) in 15 ccm Eisessig gelöst und zur warmen Lösung 20 ccm Salpetersäure (1,5 spez. Gew.), vermischt mit 15 ccm Eisessig, hinzugefügt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich 8 g reines p-Nitrobiphenyl aus.

2. p-Nitrobiphenyl läßt sich nach H. Keller[2]) in Anlehnung an Angaben von Lüddens[3]) in folgender Weise am besten darstellen:

Man löst 50 g Biphenyl in 200 g heißem Eisessig, läßt die Flüssigkeit auf 60° abkühlen und setzt dann eine Mischung von 160 g roter rauchender Salpetersäure und 160 g Eisessig, die noch nicht erkaltet ist, hinzu. Unter Entwicklung dicker, roter nitroser Dämpfe tritt nach einigem Stehen eine ziemlich heftige Reaktion ein. Nachdem die Reaktionsflüssigkeit auf 25—30° erkaltet ist, reibt man die Gefäßwand mit einem Glasstab und läßt an einem kühlen Ort über Nacht stehen. Dabei scheidet sich p-Nitrobiphenyl in prächtig ausgebildeten gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 115° aus. Man filtriert dasselbe ab; eine weitere Menge der Verbindung erhält man, wenn man zur Mutterlauge vorsichtig so lange Wasser zusetzt, als das ausfallende Produkt ganz fest (nicht schmierig) ist. Durch Umkristallisieren aus siedendem Eisessig erhält man auch diese Portion vollkommen rein.

Die Ausbeute an p-Nitrobiphenyl entspricht etwa 60% der Theorie. Die Anwendung größerer Mengen als 50 g Biphenyl in einer Portion verschlechtert die Ausbeute wesentlich.

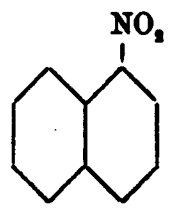
Eigenschaften: Prächtige gelbliche Nadeln vom Schmp. 115°. Sdp. 340°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und Äther.

[1]) Ann. 332 (1904) 52.

[2]) H. Keller, Dissertation, München 1911.

[3]) Ber. 8 (1875) 871.

α-Nitronaphthalin,

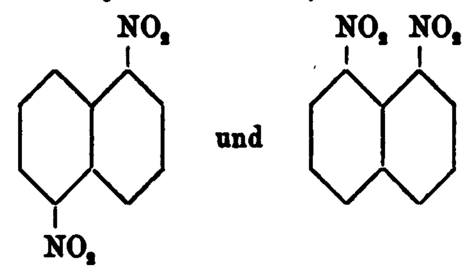


Die Darstellung von α-Nitronaphthalin gelingt nach Houben[1]) befriedigend in folgender Weise:

Man läßt Naphthalin mit 5—6 Teilen Salpetersäure (spez. Gew. 1,33) mehrere Tage in der Kälte stehen, filtriert ab, wäscht mit Wasser aus und trocknet, reibt dann das Rohprodukt mit wenig Alkohol an, löst in kaltem Schwefelkohlenstoff, filtriert und destilliert das Lösungsmittel ab. Etwa vorhandenes Dinitronaphthalin bleibt beim nochmaligen Lösen in wenig Schwefelkohlenstoff zurück. Man destilliert nach der Filtration das Lösungsmittel wieder ab und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol.

Eigenschaften: Feine gelbe glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 61°; sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

1,5-Dinitronaphthalin und 1,8-Dinitronaphthalin,



Man geht nach Friedländer[2]) zweckmäßig vom α-Nitronaphthalin aus, löst dasselbe in ca. 4—5 Teilen konz. Schwefelsäure und nitriert unter Kühlung bei 0° mit der berechneten Menge Salpeterschwefelsäure (aus 1 Teil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 2 Teilen Schwefelsäure). Die anfangs rote Lösung wird durch ausgeschiedenes Dinitronaphthalin dickbreiig und weiß. Es entsteht hierbei ausschließlich 1,8- und 1,5-Dinitronaphthalin (annähernd im Verhältnis 2 : 1).

Die Trennung der beiden Verbindungen geschieht am besten mittels technischem Pyridin. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser, saugt die kristalline Substanz ab, wäscht sie mit Wasser aus und trocknet sie. Dann löst man die Substanz in 6 Teilen heißen Pyridins. Beim Erkal ten kristallisiert fast alles 1,5-Dinitronaphthalin rein aus, während sich

[1]) Weyl, Die Methoden d. org. Chemie. Leipzig 1911. Verlag von G. Thieme.
[2]) Ber. 32 (1899) 3531.

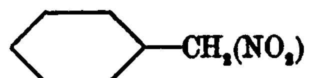
1,8-Dinitronaphthalin aus dem Filtrat erst nach dem Einengen (durch Abdestillieren von Pyridin) auf etwa $^1/_8$ des Volumens in dicken gestreiften Tafeln ausscheidet.

Zur Trennung läßt sich auch die sehr verschiedene Löslichkeit in konz. Schwefelsäure verwenden. Man löst in diesem Falle 100 g Mononitronaphthalin in 600 g Schwefelsäure (66° Bé.), nitriert zunächst in der Kälte mit 52 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und 260 g Schwefelsäure und erwärmt dann auf 80—90° bis zur vollständigen Lösung der ausgeschiedenen Dinitrokörper. Beim Erkalten auf 20° scheidet sich fast sämtliches 1,5-Dinitronaphthalin in schönen Nadeln aus, die sich über Asbest leicht absaugen lassen und fast ganz rein sind. 1,8-Dinitronaphthalin wird aus dem schwefelsauren Filtrat mit Wasser gefällt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Eigenschaften: 1,5-Dinitronaphthalin bildet sechsseitige Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 211°. Wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1,8-Dinitronaphthalin bildet rhombische Tafeln (aus Chloroform oder Pyridin) vom Schmp. 172°. Es lösen bei 19° 100 Teile Chloroform 1,096 Teile, 100 Teile Alkohol (88proz.) 0,1886, 100 Teile Benzol 0,72 Teile.

Phenyl-nitromethan,



Nach einer Methode von Holleman[1]) gestaltet sich die Darstellung von Phenylnitromethan folgendermaßen: Man übergießt je 17 g Silbernitrit unter Abkühlen mit 12 g vorher gekühltem Benzylchlorid, läßt das Gemisch 1 Tag lang stehen, zieht es dann mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium, verdunstet den Äther und versetzt je 100 g des Rückstandes mit 100 ccm einer Lösung von 4 g Natrium in 100 g absolutem Methylalkohol. Das gefällte Salz wird abgepreßt und in Portionen von je 50 g in Wasser gelöst. Die Lösung wird ausgeäthert, dann mit 1 Äquivalent Essigsäure (1 Mol.) versetzt und wieder ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird der Äther verdampft. Es hinterbleibt Phenylnitromethan.

Eigenschaften: Gelbes Öl, welches in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung nicht erstarrt. Siedet unter 35 mm Druck bei 141—142° (unter geringer Zersetzung); unter gewöhnlichem Druck erhitzt siedet es bei 225—227°, dabei in Benzaldehyd, Wasser und Stickoxyd zerfallend. Geht mit Alkalien in die Salze des aci-Phenylnitromethans über, aus denen es durch Kohlensäure oder Essigsäure wieder unverändert gefällt wird.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 405.

aci-Phenyl-nitromethan,

$$C_6H_5\text{—CH—N}\!<\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$$

Phenyl-isonitromethan

Die zum gewöhnlichen Phenylnitromethan tautomere aci-Verbindung erhält man nach H a n t z s c h [1]), wenn mau eine konz. eiskalte Lösung des Natriumsalzes von Phenylnitromethan unter Kühlung mit starker Salzsäure versetzt. Es scheidet sich dann die Verbindung als weiße kristallinische Fällung aus. Man kann sie umkristallisieren durch Lösen in Äther und Fällen mittels Petroläther.

E i g e n s c h a f t e n : Weiße Kriställchen, die rasch erhitzt bei 84° schmelzen. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol, fast gar nicht in Petroläther. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Phenylnitromethan leicht löslich in Sodalösung. Geht beim Erwärmen mit Äther oder Alkohol ziemlich rasch in gewöhnliches Phenylnitromethan über. Die Isomerisationsgeschwindigkeit wird durch die Gegenwart starker Säuren sehr erhöht.

Phenylnitroäthylen,

$$C_6H_5\text{—CH=CH}\cdot NO_2$$

ω-Nitrostyrol

Wenn es sich um Darstellung größerer Mengen Phenylnitroäthylens handelt, ist die Darstellung aus Benzaldehyd und Nitromethan zu empfehlen. Will man dagegen rasch und bequem in den Besitz geringerer Mengen ω-Nitrostyrols gelangen, so wird man zweckmäßig von der Zimtsäure ausgehen.

I. Aus Benzaldehyd und Nitromethan

Nach T h i e l e [2]) werden 35 g frisch destillierter Benzaldehyd mit 30 ccm absolutem Methylalkohol und 20 g Nitromethan gut vermischt und in einer Kältemischung abgekühlt. Dazu läßt man langsam eine Lösung von 14 g Kalium in 50 ccm absolutem Methylalkohol einfließen. Nach Zugabe der Kaliummethylatlösung scheidet sich das Kaliumsalz des ω-Nitrostyrols als farblose Masse aus. Durch Zugabe von 1 Liter Eiswasser wird es fast klar in Lösung gebracht. Aus der eiskalten Lösung fällt verdünnte Schwefelsäure das ω-Nitrostyrol als gelbes, in der Kälte erstarrendes Öl. Der Kristallbrei wird rasch abgesaugt und noch feucht aus Äthylalkohol umkristallisiert.

1) Ber. 29 (1896) 700.
2) Ber. 32 (1899) 1293.

II. Aus Zimtsäure und Natriumnitrit

Nach H. Erdmann[1]) werden in einem Kolben von ca. 1 Liter Inhalt 20 g Zimtsäure mit 100 ccm 10proz. Natriumnitritlösung übergossen. Das Gemisch wird mit Wasserdampf destilliert. Es entweicht Stickoxyd, und mit den Wasserdämpfen geht das Phenylnitroäthylen in sofort erstarrenden Öltröpfchen über. Man filtriert vom Wasser ab und kristallisiert aus Petroläther um.

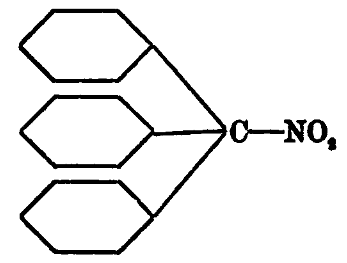
Ausbeute ca. 1 g (15% der Theorie).

Die Hauptmenge der angewandten Zimtsäure befindet sich als Natronsalz in der rückständigen Lösung. Sie kann daraus durch Schwefelsäure gefällt und zu einer neuen Operation benutzt werden.

Eigenschaften: Schwefelgelbe lichtempfindliche Nadeln (aus heißem Petroläther) vom Schmp. 58°. Siedet bei 250—260° unter starker Zersetzung. Besitzt starken Zimtgeruch. Rötet, wenn es auf die Haut gebracht wird, dieselbe stark und bewirkt lebhaftes Brennen. Die Schleimhäute des Auges und der Nase werden von den mit Phenylnitroäthylen beladenen Wasserdämpfen stark affiziert.

Wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Sehr leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig und Alkohol, weniger leicht in Petroläther.

Triphenyl-nitromethan,



Nach Schlenk und L. Mair[2]) erhält man Triphenylnitromethan auf folgende Weise: Man leitet in einen mit Gasableitungsrohr versehenen Kolben, welcher eine ziemlich konz. ätherische Lösung von Triphenylmethyl enthält, unter sorgfältigem Luftausschluß einen Strom von Kohlendioxydgas, der vorher durch flüssiges, reines Stickstofftetroxyd geschickt wurde und sich dort mit Stickstoffdioxyd bzw. -tetroxyd beladen hatte. Zur Steigerung seines Gehaltes an Stickstoffdioxyd durch Dissoziation des vorhandenen Stickstofftetroxydes läßt man diesen Gasstrom noch vor seinem Eintritt in das Reaktionsgefäß eine Glasröhre passieren, welche mit einem Bunsenbrenner erhitzt wird. Die Lösung absorbiert das

[1]) Ber. 24 (1891) 2773.

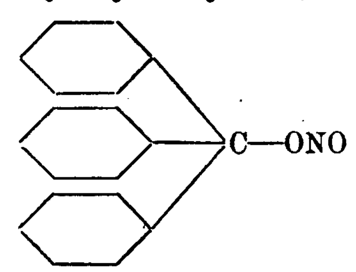
[2]) Ber. 44 (1911) 1172.

braune Gas begierig und entfärbt sich nach einiger Zeit vollständig. Vor der vollkommenen Entfärbung tritt dabei ganz dieselbe Erscheinung des Farbloswerdens und Wiederauftretens der gelben Farbe auf, wie sie bei der Einwirkung von Luftsauerstoff auf Triphenylmethyllösungen zu beobachten ist. Schon während des Einleitens von Stickstoffdioxyd beginnt die Ausscheidung eines feinen Kristallpulvers. Man unterbricht den Prozeß, sobald vollkommene Entfärbung der Lösung eingetreten ist, läßt die Flüssigkeit noch einige Minuten unter Überleiten von reinem Kohlendioxyd stehen, saugt das abgeschiedene Kristallpulver an der Pumpe ab und wäscht mit Äther aus.

Man hat während der Darstellung nicht nur sorgfältigst für Ausschluß von Luft, sondern auch von den geringsten Mengen Feuchtigkeit zu sorgen, da letztere eine vollkommene Zersetzung der Reaktionsprodukte herbeiführen.

Eigenschaften: Farbloses Pulver, aus biegsamen glänzenden Blättchen bestehend. Schmp. 147°. Die Verbindung ist wenig löslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform. Beim Kochen mit Eisessig zersetzt sie sich unter Entwicklung nitroser Gase.

Triphenylmethylnitrit,



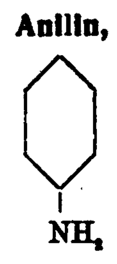
Man leitet nach Schlenk und L. Mair[1]) in eine gesättigte, absolut-ätherische Lösung von Triphenylkarbinol unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit einen mit Phosphorpentoxyd getrockneten Strom von nitrosen Gasen, wie er beim Zutropfen von konz. Schwefelsäure zu festem Natriumnitrit entsteht. Die Flüssigkeit färbt sich dabei infolge der Bildung von Stickstofftrioxyd blau. Nach etwa $^1/_2$ Stunde unterbricht man das Einleiten, gießt die ätherische Lösung in eine große Glasschale, welche sich in einem Exsikkator über Natronkalk befindet und verringert durch Evakuieren das Volumen der Flüssigkeit auf etwa die Hälfte. Es scheidet sich dabei die Verbindung in großen, farblosen, unregelmäßig geformten Kristallen ab, welche abgesaugt, mit Gasolin gewaschen und rasch auf Ton im Vakuum getrocknet werden.

---

[1]) Ber. **44** (1911) 1173.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, welche unscharf zwischen 95 und 100° schmelzen. Etwas über dem Schmelzpunkt zersetzt sich die Substanz unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, etwas weniger in Gasolin. Beim Stehen an feuchter Luft stößt sie unter Zersetzung Stickoxyde aus.

Anilin,



Amidobenzol

Anilin ist ein Produkt der Großtechnik. Die Handelsware ist gewöhnlich gelblich bis braungelb gefärbt und enthält in der Regel etwas Toluidin. Reines Anilin wird am sichersten durch Nitrieren von thiophenfreiem Benzol und Reduktion des dabei gewonnenen Nitrobenzols erhalten.

Ganz farblos erhält man Anilin, wenn man die Base bis zur Entfärbung am Rückflußkühler mit Zinkstaub kocht und dann abdestilliert. Um Anilin zu gewinnen, das beim Stehen an der Luft farblos bleibt, ist es nach A. Hantzsoh und H. Freese[1]) notwendig, aus ihm die im gewöhnlichen Anilin vorhandene schwefelhaltige Verunreinigung (Amidothiophen?) zu entfernen; dies kann dadurch geschehen, daß man das Anilin mit 10% seines Gewichtes Aceton etwa 10 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann das Aceton abdestilliert und das hinterbleibende Anilin fraktionierter Destillation unterwirft.

Eigenschaften: Schwach aromatisch riechendes, farbloses Öl, das bei —5,96° erstarrt, bei 182° (unter 760 mm Druck) siedet und bei 15° das spez. Gew. 1,0254 besitzt. Es ist in Wasser wenig löslich (1000 ccm Wasser lösen ca. 35 ccm Anilin), nimmt seinerseits aber eine nicht unbeträchtliche Menge Wasser auf (1000 ccm Anilin nehmen 52 ccm Wasser auf). Es mischt sich in jedem Verhältnis mit Alkohol, Äther und den meisten organischen Solventien. Die Lösungen der Anilinsalze reagieren sauer.

Prüfung

Auf Kohlenwasserstoffe und Nitrobenzol. 5 ccm Anilin sollen sich in 10 ccm Salzsäure (1,124—1,126) klar lösen; wird diese Lösung mit 15 ccm Wasser verdünnt, so darf nach dem Erkalten keine Trübung wahrnehmbar sein.

[1]) Ber. 27 (1894) 2532, 2966.

Monomethylanilin,

$C_6H_5-N\langle^{H}_{CH_3}$

Für die präparative Darstellung von Monomethylanilin ist folgende Vorschrift von H. Erdmann[1]) empfehlenswert:

Man beschickt einen säurefest emaillierten Autoklaven mit 250 g Anilinchlorhydrat, welches vorher im Luftbade bei 140° sorgfältig getrocknet worden ist, fügt 90 ccm Methylalkohol hinzu und erhitzt 12 Stunden lang auf 200°. Das Produkt bringt man in einen verschließbaren Porzellantopf, gibt Kalkmilch aus 100 g gebranntem Marmor dazu und destilliert mit Wasserdampf. Das übergegangene Öl kann man durch Zutropfen von Metaphosphorsäure vom Anilin befreien; man tropft so lange Säure (s. unten) zu, als sich noch Anilinmetaphosphat in fester Form ausscheidet, trennt das Methylanilin durch Absaugen von dem Salz und wäscht mit etwas Äther nach. Nach dem Trocknen über Ätzkali wird die Base mehrmals mit einem Siedeaufsatz sorgfältig fraktioniert. Will man sie absolut frei von Dimethylanilin erhalten, so ist die Reinigung über das Nitrosamin genau in der beim Monoäthylanilin beschriebenen Weise auszuführen.

Die Metaphosphorsäure bereitet man frisch durch Lösen von 30 g glasiger Phosphorsäure (Acid. phosphoric. glaciale) in 100 g Wasser ohne Erhitzen.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 190—191°. Spez. Gew. 0,976 bei 15°.

Ganz reines Monomethylanilin färbt sich mit Chlorkalklösung nicht.

Monoäthylanilin,

$C_6H_5-N\langle^{H}_{C_2H_5}$

Man erhitzt nach H. Erdmann 100 g Anilin mit 130 g Bromäthyl 1—2 Stunden lang zu gelindem Sieden (Rückflußkühler!). Die Mischung erstarrt nach dem Erkalten fast vollständig. Man löst in Wasser und verjagt die geringe Menge von unverändertem Bromäthyl durch Kochen. Dann übersättigt man mit etwa 300 ccm 20proz. Natronlauge, trennt die ausgeschiedenen Basen (Äthylanilin, Anilin, Diäthylanilin) im Scheidetrichter ab und entzieht der wässerigen Lösung den Rest durch einmalige Extraktion mit Äther. Das beim Verdampfen des Äthers hinter-

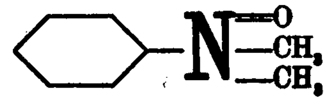
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

bleibende Öl wird mit dem bereits im Scheidetrichter abgeschiedenen Anteil vereinigt. Zur Isolierung des Monoäthylanilins verfährt man folgendermaßen: Man löst die Substanz in einem Gemisch von 200 ccm rauchender Salzsäure und 1 Liter Wasser, kühlt mit Eis und versetzt mit etwa 60 g Natriumnitrit. Dabei scheidet sich Äthylphenylnitrosamin als dunkles Öl ab, das man, wie oben, mit Hilfe von etwas Äther sammelt. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wird in eine Lösung von 350 g Zinnchlorür in 400 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Die Reduktion erfolgt unter ziemlich starker Erwärmung, die man durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser mäßigen muß. Die salzsaure Lösung wird mit Natronlauge übersättigt und das ausgeschiedene Monoäthylanilin mit Wasserdampf abdestilliert. Dem wässerigen Destillat entzieht man die Base mit Äther, trocknet den ätherischen Auszug über Ätzkali und destilliert. Die Ausbeute beträgt 40—50 g.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 240° siedet und bei 18° das spez. Gew. 0,954 besitzt.

Mit Chlorkalklösung tritt, wenn die Verbindung rein ist, keine Farbenreaktion auf.

Dimethylanilinoxyd,



I. Darstellung mittels Wasserstoffsuperoxyd

Nach einer Methode von Bamberger und Leyden[1]) läßt sich Dimethylanilinoxyd leicht in folgender Weise erhalten:

Man versetzt 2500 g 3,2proz. Wasserstoffsuperoxyd (oder die entsprechende Menge verdünnten Wasserstoffsuperoxyds anderer Konzentration) mit Magnesiumoxyd, fügt 100 g Dimethylanilin hinzu und hält das Flüssigkeitsgemisch unter intensivem Rühren 5 Stunden auf 70—80°. Das Öl und der Geruch nach Dimethylanilin ist dann verschwunden. Zur Beseitigung kleiner Mengen Verunreinigungen wird dann die Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Auf Zusatz der berechneten Menge (189 g) Pikrinsäure (in gesättigter, heißer Lösung) kommt das Pikrat des Dimethylanilinoxyds ohne weiteres in reiner Form (Schmp. 137—138°) zur Abscheidung. Ausbeute fast quantitativ (295 g).

Das Pikrat des Oxydes wird nun zunächst in das Chlorid $C_6H_5 \cdot NO(CH_3)_2, HCl$ übergeführt. Man erwärmt das vorher fein gepulverte Pikrat mit dem 6—7fachen der erforderlichen Menge konz. Salzsäure, kühlt dann die Flüssigkeit und saugt die reichlich abgeschiedene

[1]) Ber. 34 (1901) 16.

Pikrinsäure ab. Die letzten Reste der Pikrinsäure werden der Flüssigkeit durch mehrmaliges Ausäthern entzogen. Dann engt man die Lösung auf dem Wasserbad auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Volumens ein. Weiterhin geschieht die Konzentrierung in einem Vakuum von etwa 30 mm Druck, und zwar zunächst bei 60°, zuletzt noch 10 Minuten bei 80—82°. Zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure wird während dieser Vakuumbehandlung beständig ein trockener Luftstrom durch die Flüssigkeit gesaugt. (Diese Behandlung im luftverdünnten Raum soll nicht zu lang dauern, weil sonst entstehende Zersetzungsprodukte die nachfolgende Kristallisation des Salzes stören.)

Sobald sich das Salz bereits in der Wärme als Kristallbrei abscheidet oder eine dem Destillierkolben entnommene Probe gänzlich erstarrt, vermischt man den noch warmen Gefäßinhalt mit dem etwa gleichen Volumen heißen absoluten Alkohols und gießt das Gemisch in ein Becherglas. Beim Erkalten kristallisiert das Chlorhydrat sehr rasch in weißen, seideglänzenden Nadeln. Weitere Mengen sind aus dem Filtrat durch Ätherzusatz zu erhalten.

Die Umwandlung in die Base geschieht durch Behandeln des Chlorhydrates mit Silberoxyd. 5 g des Salzes werden in 10 ccm Wasser gelöst und in einer Reibschale mit 6 g frisch gefälltem Silberoxyd verrieben; die saure Reaktion der Flüssigkeit gegenüber Lackmus verschwindet rasch und ist nach kurzer Digestion durch eine stark alkalische ersetzt; gleichzeitig wird der Geruch nach Dimethylanilin deutlich bemerkbar. Die vom Chlorsilber abgesaugte Lösung wird durch Ausäthern von geringen Mengen Dimethylanilin befreit und auf dem Wasserbade bei mäßiger Wärme bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. Man nimmt den durch etwas Silberoxyd dunkel gefärbten Sirup in absolutem Alkohol auf, setzt so viel trockenen Äther hinzu, daß noch keine Fällung der Base erfolgt, filtriert vom Silberoxyd ab, entfernt das Lösungsmittel durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade und bewahrt das rückständige Öl in einem Exsikkator über Schwefelsäure auf, wo es nach kurzer Zeit — besonders schnell bei niedriger Temperatur — zu langen weißen Nadeln erstarrt.

II. Darstellung mittels Sulfomonopersäure

Wie Bamberger und Rudolf[1]) gefunden haben, oxydiert Sulfomonopersäure (Caros Reagens) das Dimethylanilin in gleicher Weise wie Wasserstoffsuperoxyd, aber erheblich rascher; man erhält, neben ganz geringen Mengen Nitrobenzol, fast 100% der theoretischen Ausbeute an Dimethylanilinoxyd.

In etwa 900 ccm einer schwach sauren, mit Eis gekühlten Lösung der Caroschen Säure (enthaltend 7 g aktiven Sauerstoff) werden portionsweise

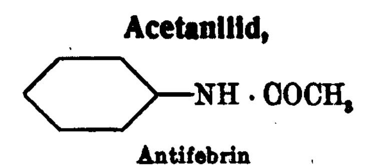
[1]) Ber. 35 (1902) 1082.

unter beständigem Schütteln 50 g Dimethylanilin eingetragen. Das Öl löst sich fast augenblicklich mit schwaeh gelber Farbe auf, indem zugleich der Geruch des Nitrobenzols (und vielleicht auch des Nitrosobenzols) hervortritt. Nach einstündigem Stehen bei Winterkälte wird die inzwischen etwas heller gewordene Flüssigkeit durch Ausäthern von etwa 0,8 g Nitrobenzol befreit, dann vorsichtig (Sauerstoffentwicklung!) mit 33proz. Natronlauge alkalisch gemacht, am nächsten Tage nochmals ausgeäthert und in einer Porzellanschale auf kochendem Wasserbade bis zur eben beginnenden Ölabscheidung eingedampft. Wirft man nun genügende Mengen gepulvertes, wasserfreies Natriumsulfat in die inzwischen hell braunrot gewordene, noch warme Lösung, so scheidet sich das Dimethylanilinoxyd auf der Oberfläche in reichlicher Menge als dunkelbraunes Öl ab, indem sich die darunter befindliche Salzlösung zugleich entfärbt. Nachdem der Schaleninhalt weitere 5 Minuten erhitzt ist, werden die beiden Schichten noch warm im Scheidetrichter getrennt; man läßt dabei das basische Öl so lange im Scheidetrichter, bis sich unter demselben im Scheidetrichter keine Sulfatlösung mehr ansammelt. Das flüssige Dimethylanilinoxyd enthält noch etwas Natriumsalz, welches beim Auflösen in absolutem Alkohol zurückbleibt. Die alkoholische Lösung hinterläßt, im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingedunstet, die Base als rasch und vollständig erstarrendes Öl.

Ausbeute 55 g (97% der Theorie).

Eigenschaften: Glasglänzende Prismen, die sehr hygroskopisch sind und an der Luft rasch zerfließen. Schmp. 152—153°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes unter Bildung von Dimethylanilin.

Acetanilid,



Antifebrin

Man mischt in einem Rundkolben von etwa 500 ccm 100 g Anilin mit 100 g Eisessig, setzt auf den Kolben eine etwa 1 m lange und 1 ccm weite Glasröhre als Rückflußkühler und erhitzt den Kolben auf einem Drahtnetz, so daß die Flüssigkeit beständig in nicht stürmischem Sieden bleibt. Nach etwa 6 Stunden nimmt man eine Probe heraus und sieht, ob die Probe beim Eintragen in verdünnte Natronlauge (1 + 9) in kurzer Zeit vollständig fest wird, oder ob sich ölige Tropfen abscheiden und Anilingeruch noch bemerkbar ist. Ist Anilin nicht mehr vorhanden, so gießt man die Lösung in etwa 2 Liter kaltes Wasser und läßt unter einigem Um-

rühren eine Stunde stehen. Hierauf sammelt man das ausgeschiedene Produkt auf einer Nutsche, wäscht mit etwas Wasser aus und kristallisiert das Rohprodukt aus 3,5 Liter heißen Wassers um, evtl. unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Eigenschaften: Farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 113°. Die Verbindung siedet unzersetzt bei 295° (unter 755 mm Druck), löst sich in 194 Teilen kalten, und 18 Teilen siedenden Wassers. Die wässerige Lösung muß neutral reagieren; saure Reaktion würde Essigsäure anzeigen. Acetanilid löst sich ferner in 3,5 Teilen Alkohol, auch leicht in Äther und Chloroform. Es ist in reinem Zustande weder hygroskopisch noch lichtempfindlich.

Diacetanilid,

$$C_6H_5-N\begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COCH_3 \end{matrix}$$

Nach einer Methode von Percy Kay[1]) werden 100 g Acetanilid in einem Kolben mit sehr wirksamem Rückflußkühler und Tropftrichter im Ölbade auf 180° erhitzt. Der Tropftrichter ist mit einer feinen Spitze versehen, welche dicht über der Oberfläche des geschmolzenen Acetanilids mündet. Nachdem das Anilid geschmolzen ist und die Temperatur 180° angenommen hat, läßt man allmählich im Laufe von 2 Stunden 100 ccm Acetylchlorid zutropfen. Darauf erhitzt man noch 1 Stunde lang, läßt dann erkalten, destilliert das unveränderte Acetylchlorid aus dem Wasserbade ab und rektifiziert das rohe, ölförmige Diacetanilid zweimal im Vakuum unter Zusatz von etwas Bimsstein. Vorteilhaft bedient man sich zur Vermeidung des Stoßens eines Fraktionierkolbens mit Einschmelzglas nach Gerhardt. Reines, beim Erkalten zu niedrig schmelzenden großen Kristallen erstarrendes Diacetanilid ist derjenige Teil, welcher bei einem Druck von

11 mm	bei	142°	
16 mm	„	150—151°	
30 mm	„	166—167°	
100 mm	„	199—200°	siedet.

Das in der Kälte erstarrende Produkt wird bei Winterkälte abgepreßt und aus wenig Ligroin umkristallisiert.

Beim Fraktionieren bleibt das etwa 26—28° höher siedende Acetanilid zurück. Ein Überhitzen und zu langes Erhitzen muß vermieden werden; die Anwendung eines Siedeaufsatzes verzögert die Operation zu sehr.

Ausbeute etwa 70 g.

Eigenschaften: Große, farblose Tafeln vom Schmp. 37—37,5°.

[1]) Ber. 26 (1893) 2853.

Leicht löslich in Benzol, Toluol, Ligroin, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck.

Phenylbenzylamin,

C_6H_5—NH · CH_2—C_6H_5

Benzylanilin

1. Nach F. Ullmann[1]) werden 100 Teile Benzylchlorid mit 300 Teilen Anilin gemischt. Es beginnt alsbald die Ausscheidung von Anilinchlorhydrat; durch geeignete Kühlung und durch Rühren ist dafür zu sorgen, daß die Temperatur nicht über 30° steigt. Nach ungefähr 12 Stunden ist die Umsetzung beendet. Man macht mit Natronlauge alkalisch und treibt den größten Teil des unverbrauchten Anilins mit Dampf ab. Das zurückbleibende, schwer flüchtige, in diesem rohen Zustand ölige Benzylanilin wird abgetrennt und mit 15proz. Salzsäure versetzt, wobei sich das sehr schwer lösliche salzsaure Benzylamin ausscheidet, während das noch vorhandene Anilin als Chlorhydrat in Lösung geht. Das abgeschiedene Salz wird mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen und die Base dann mit Alkali abgeschieden. Reinigung durch Kristallisation aus Alkohol.

2. Nach O. Fischer[2]) wird eine Lösung von 20 g Benzylidenanilin in 100 g vollkommen wasserfreiem Alkohol am Rückflußkühler mit 10 g Natrium (in kleinen Anteilen) oder mit 300—350 g 3proz. Natriumamalgam (ebenfalls in kleinen Portionen) behandelt, dann eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wird durch Zusatz von Wasser die Base als Öl gefällt. Das ausgeschiedene Öl wird mit Äther aufgenommen und aus der ätherischen Lösung mit konz. Salzsäure das reine salzsaure Benzylanilin gewonnen. Letzteres wird wieder in die Base übergeführt und diese destilliert, wobei sie konstant bei 298—300° siedet.

Ausbeute 15 g.

Eigenschaften: Vierseitige Prismen (aus Alkohol), die bei 32° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 298—300°. Die Salze verlieren beim Behandeln mit Wasser einen Teil der Säure.

Benzanilid,

C_6H_5—NH · CO · C_6H_5

Benzoyl-anilin; Benzoësäureanilid

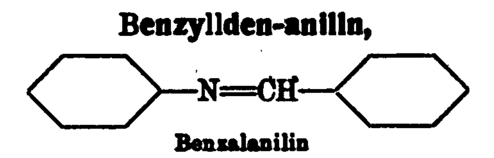
Man versetzt Benzoylchlorid mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Anilin, kocht das Reaktionsgemisch, sobald es erstarrt ist, mit

[1]) Enzyklopädie der technischen Chemie I, 445 (1914). — [2]) Ann. 241 (1887) 330.

Wasser und einer Spur Salzsäure aus und kristallisiert den Rückstand aus Alkohol um.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 165°. Die Verbindnng destilliert unzersetzt. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol.

Benzyliden-anilin,



Benzalanilin

Man mischt molekulare Mengen von Anilin und Benzaldehyd, erwärmt $^{1}/_{2}$ Stunde auf dem Wasserbade, preßt nach dem Erkalten die kristallinisch erstarrte Masse ab und kristallisiert sie aus wässerigem Alkohol um.

Eigenschaften: Blättchen (aus verdünntem Alkohol), Warzen (aus Äther); Schmp. 54°. Siedet unzersetzt gegen 300°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Verflöchtigt sich mit Wasserdämpfen. Das in Äther unlösliche Chlorhydrat der Verbindung bildet glänzende Nadeln, die von Wasser sofort in Anilin und Benzaldehyd zerlegt werden.

Phenyldichloramin,

$$C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix}$$

Die Darstellung von Phenyldichloramin geschieht nach St. Goldschmidt[1]) durch Einwirkung einer ätherischen Lösung von freier unterchloriger Säure auf Anilin.

Freie nnterchlorige Säure wird nach der Wohlschen Vorschrift[2]) durch Einleiten von Chlor in Bikarbonat dargestellt, doch wird das Einleiten so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit die gelbgrüne Farbe des Chlors angenommen hat. In diesem Zustand hält sich die Lösung bei 0° im Dunkeln verwuhrt mehrere Tage ganz gut und verändert ihren Titer nur langsam. Vor dem Gebrauch wird ein Teil der Lösung mit festem Natriumbikarbonat versetzt, bis ein Teil davon ungelöst bleibt. Dann schüttelt man mit absolutem Äther aus und kühlt den ätherischen Auszug sofort auf ca. —15° ab. Bei Zimmertemperatur wirkt die unterchlorige Säure auf den Äther rasch ein, bei tiefen Temperaturen ändert die Flüssigkeit dagegen ihren Titer langsam. Ihr Gehalt wird in der Weise bestimmt, daß man einen aliquoten Teil in eine angesäuerte, wässerig-alkoholische Jodkaliumlösung einlaufen läßt und mit $^{1}/_{10}$ n-Natriumthiosulfat das freie

[1]) Ber. 46 (1913) 2731.

[2]) Ber. 40 (1907) 94; s. Vanino, präp. Chem. 1, 43.

Jod titriert, wobei 2 Atome Jod einem Molekül unterchloriger Säure entsprechen.

In 100 ccm obiger Ätherlösung, deren Gehalt durch Titrieren vorher bestimmt wird und deren Wassergehalt durch Ausfrieren und kurzes Durchschütteln mit Natriumsulfat entfernt ist, trägt man langsam eine Ätherlösung von etwas weniger als der berechneten Menge Anilin (auf 1 Mol. Anilin ca. 2,1 Mol. HOCl) ein, wobei man dafür Sorge trägt, daß die Temperatur immer zwischen —15 und —20° bleibt.

Hierbei erzeugen schon die ersten Tropfen Anilinlösung eine gelbe Farbe; dann trübt sich die Lösung, und bei weiterem Zusatz kristallisiert

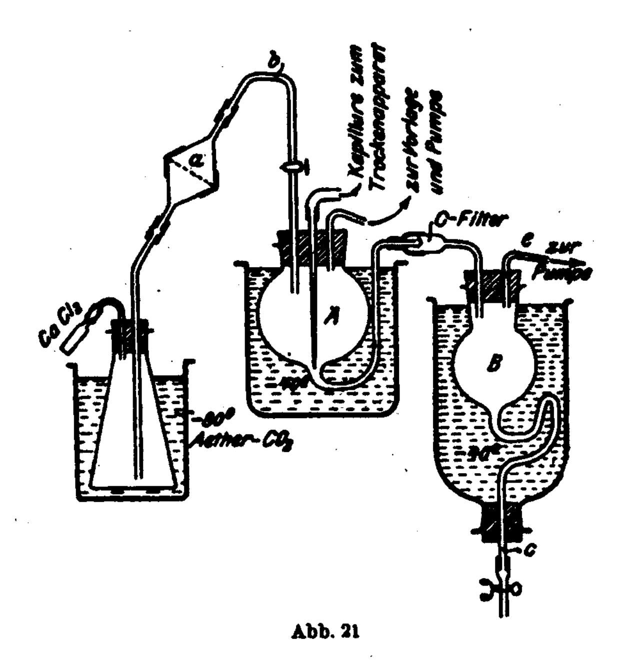


Abb. 21

Eis aus. Nachdem alles Anilin zugefügt ist, kühlt man, um das Wasser möglichst vollständig zu entfernen, auf —80° mit Äther-Kohlensäuregemisch und saugt unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit der Filtriervorrichtung a (s. Abb. 21) in den Kolben A. Die so erhaltene Lösung kann man für alle Reaktionen des Phenyldichloramins verwenden.

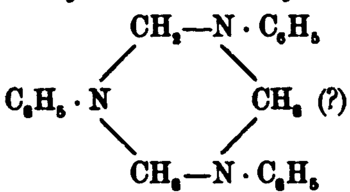
Um das Phenyldichloramin in Substanz darzustellen, wird die Lösung im Kolben A bei —40° im Vakuum eingedunstet; wobei der Äther in einer Vorlage durch Kühlen mit Äther-Kohlensäure auf —80° verdichtet wird. Nachdem die Lösung auf ein kleines Volumen gebracht ist, scheiden sich nochmals Kristalle in der Flüssigkeit aus, die in der Hauptsache aus Eis bestehen. Um davon zu trennen, hebt man das Vakuum auf, saugt durch b einige Kubikzentimeter Pentan in den Kolben A, kühlt auf —80° und drückt nun die Flüssigkeit durch die Filtriervorrichtung C von A nach

dem Kölbchen B, das auf —40° gekühlt ist. Dann entfernt man C, verschließt durch einen Stopfen, destilliert das Pentan im Vakuum ab und benutzt c als Siedekapillare, indem man einen schwachen, trockenen Luftstrom durchschickt. Nachdem im Verlauf von einigen Stunden das ganze Lösungsmittel verdampft ist, läßt man Luft gleichzeitig durch e und c ein und kann dann den Kolbeninhalt durch das Rohr e entnehmen. Das so erhaltene Phenyldichloramin, das bei —40° ein dickflüssiges Öl darstellt, verpufft sofort, wenn es an die Luft von Zimmertemperatur gebracht wird[1]). Es stößt dabei weiße Rauchwolken aus und es tritt Chlorgeruch auf. Der feste Rückstand besteht aus gechlortem Anilin und aus grünen Schmieren.

Eigenschaften: Nach obiger Methode (nicht ganz rein) erhalten, stellt Phenyldichloramin ein dickflüssiges Öl dar, das nur bei sehr tiefer Temperatur (—40°) einigermaßen beständig ist, bei gewöhnlicher Temperatur sofort verpufft (s. oben). Auf konz. Schwefelsäure gebracht, verknallt es heftig.

Die ätherische Lösung der Substanz ist beständiger. Beim Eindunsten einer einigermaßen konz. Lösung in einer flachen Glasschale verpuffen die einzelnen Tröpfchen, die sich an den Wänden der Schale bilden, nacheinander. Aus saurer Jodkaliumlösung setzt das in Lösung befindliche Phenyldichloramin pro Molekül 2 Atome Jod frei. Mit ätherischer Salzsäure entsteht Dichlor- und Trichloranilin; mit allen Basen (Natriumhydroxyd, Ammoniak usw.) entsteht als Reaktionsprodukt Phenylchinondiimin und Azobenzol.

Anhydro-formaldehyd-anilin,



Trimethylentrianilin

Zur Darstellung von Anhydroformaldehydanilin vermischt man Anilin, mit dem fünffachen Volumen Alkohol verdünnt, mit einem mäßigen Überschuß von käuflicher Formaldehydlösung (Formalin) und schüttelt die Flüssigkeit auf der Maschine, bis die Umsetzung beendet ist. Das ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Schöne seidenglänzende Nadeln, die bei 143° schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas

[1]) Einmal trat bei Versuchen von St. Goldschmidt schon bei —30° Verpuffung ein.

leichter in Äther, leicht löslich in Chloroform und in Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

o-Toluidin,

CH_3

—NH_2

Das technische o-Toluidin enthält stets als Verunreinigung p-Toluidin. Es kann davon nach C. Häussermann[1]) auf folgende Weise fast ganz befreit werden:

Man löst 200 g käufliches o-Toluidin in 117 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,18) und 800 ccm Wasser. Zu dieser Lösung fügt man langsam und unter beständigem Umrühren eine Lösung von 160 g kristallisierter Oxalsäure in 1200 ccm Wasser und läßt einige Stunden bei 5—10° stehen, um eine möglichst vollständige Abscheidung des p-Toluidins in Form seines schwerlöslichen Oxalates zu erreichen. Das klare Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, das o-Toluidin mit Wasserdampf übergetrieben, mit Ätzkali entwässert und rektifiziert.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 735,4 mm Druck bei 198,4—198,5° siedet und bei 20° das spez. Gew. 1,003 besitzt.

Zur Prüfung auf Reinheit verfährt man folgendermaßen: Man löst 1 ccm der Base in 10 ccm Wasser und 10 ccm Äther und versetzt mit 5 ccm Chlorkalklösung. Die wässerige Schicht darf sich nicht violett färben (Anilin). 2 ccm o-Toluidin werden mit 5 ccm Eisessig $^1/_4$ Stunde am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten saugt man das ausgeschiedene Acettoluidid ab. Sein Schmelzpunkt muß bei 107° liegen.

m-Toluidin,

CH_3

—NH_2

Die Darstellung von m-Toluidin kann durch Reduktion von m-Nitrotoluol (s. S. 458) mittels Zinn und Salzsäure geschehen[2]), wobei zur Ver-

[1]) Erdmann, Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

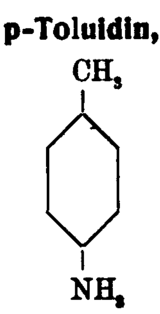
[2]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. 155 (1870) 1; 156 (1870) 66; A. Ehrlich, Ber. 15 (1882) 2009.

meidung teilweiser Chlorierung starkes Erhitzen vermieden werden muß. Aus dem Reduktionsgemisch wird nach Zusatz von Natronlauge die Base durch Äther ausgezogen. Man dampft den Äther ab, trocknet mit Kaliumhydroxyd und reinigt das Toluidin durch Destillation.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 197° und vom spez. Gew. 0,998 bei 25°.

Zur Prüfung auf Anilin löst man 1 g m-Toluidin in Äther, fügt allmählich das gleiche Volumen Wasser und dann unter Umschütteln nach und nach 5 ccm klare Chlorkalklösung (spez. Gew. 1,055) hinzu. Bei Gegenwart von Anilin färbt sich die wässerige Schicht violett.

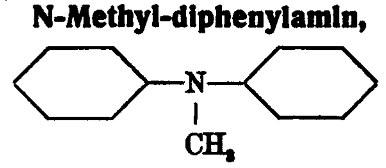
p-Toluidin,



p-Toluidin ist ein billiges Handelsprodukt. Seine Reinigung geschieht zweckmäßig so, daß man die Substanz zunächst in einer Schale mit Petroläther verreibt, dann absaugt, nun in wenig Benzol auflöst und durch Zusatz von Petroläther wieder ausfällt.

E i g e n s c h a f t e n : Große farblose Blätter vom Schmp. 45°. Sdp. 198°. Aus Wasser und aus wässerigem Alkohol kristallisiert p-Toluidin als Monohydrat. Von seinen Salzen zeichnet sich das Oxalat durch geringe Löslichkeit aus.

N-Methyl-diphenylamin,



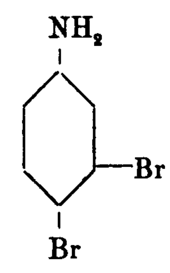
Nach U l l m a n n [1]) werden 10 g Diphenylamin (1 Mol.) mit 9,4 ccm Dimethylsulfat (1,2 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Umsetzung wird unter Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf destilliert. Die übergehende Base wird gesammelt und durch Behandeln mit dem doppelten Volumen konz. Salzsäure von Diphenylamin getrennt, welch letzteres sich dabei als Chlorhydrat kristallinisch abscheidet.

Ausbeute 8,5 g.

E i g e n s c h a f t e n : Flüssigkeit vom Sdp. 291°, die im Geruch dem Diphenylamin ähnlich ist.

[1]) Ann. 327 (1903) 113.

3,4-Dibromanilin,



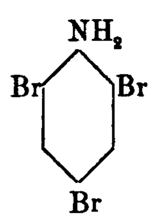
Man löst nach H. Erdmann[1]) 140 g kristallisiertes Zinnchlorür in 120 ccm konz. Salzsäure und trägt langsam unter Umschütteln 56 g fein gepulvertes 1,2-Dibrom-4-nitrobenzol (s. dort) ein. Man kocht einige Zeit am Rückflußkühler, saugt das beim Erkalten auskristallisierende Zinndoppelsalz des Amins ab, schlämmt es mit Wasser auf und setzt soviel konz. Natronlauge hinzu, daß das Zinnhydroxyd wieder in Lösung geht. Es scheidet sich das Dibromanilin in weißen Flocken ab.

Ausbeute ca. 45 g.

Zur Reinigung kann das Produkt aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 80,4°. Sublimiert schon bei 100°. Besitzt basische Eigenschaften.

2,4,6-Tribromanilin,



Man behandelt nach Silberstein[2]) 100 g reines Anilin in einem 2 Liter fassenden Kolben mit der berechneten Menge Brom. Anfangs wird das Brom tropfenweise zugegeben bis zu dem Punkt, wo die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt; hierauf wird mit Eisessig verdünnt und weiter Brom zugetröpfelt, was rascher geschehen kann, da die Reaktion nun nicht mehr so stürmisch verläuft wie anfangs. Von Zeit zu Zeit kühlt man das Gefäß mit kaltem Wasser.

Wenn alles Brom zugesetzt ist, läßt man erkalten, saugt von der Mutterlauge ab, wäscht mit verdünntem Alkohol und Wasser sorgfältig aus, um die etwa gebildeten Salze des Mono- und Dibromanilins, die leicht löslich sind, wegzuschaffen und kristallisiert das noch etwas ge-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

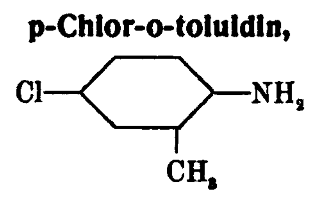
[2]) J. prakt. Chem. (2) 27 (1883) 100.

färbte Produkt aus siedendem Alkohol um. Man erhält so die Verbindung ganz rein.

Ausbeute 75—85% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 119°. Siedet unzersetzt bei 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich leicht in heißem Alkohol und in Äther.

p-Chlor-o-toluidin,



4-Chlor-2-methyl-anilin

Für die Darstellung von p-Chlor-o-tuluidin gibt H. Erdmann folgende Vorschrift, nach welcher o-Toluidin acetyliert, dann chloriert und das Chlorierungsprodukt verseift wird.

Ein Gemisch von 400 ccm o-Toluidin und 300 ccm Eisessig wird 10 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, worauf man das entstandene Wasser und die überschüssige Essigsäure abdestilliert. Das hinterbleibende Acettoluidid gießt man zur Kristallisation in eine Schale aus. Seine Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus viel heißem Wasser.

Die weitere Behandlung erfolgt nach einer Vorschrift von Claus und Stapelberg[1]):

50 g Acettoluidid werden in 100 g Eisessig in der Wärme gelöst; diese Lösung wird sodann unter fleißigem Umschütteln mit dem doppelten Volumen kalten Wassers versetzt, so daß die ganze Masse zu einem dünnen, aus feinen Nadeln gebildeten Kristallbrei erstarrt. Hierauf wird unter sorgfältiger Kühlung mit Eis und lebhaftem Rühren 1 Liter 15proz. Chlorkalklösung in kleinen Portionen zugegeben und das Reaktionsgemisch etwa $^1/_2$ Stunde der Ruhe überlassen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Niederschlages erhält man durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser das p-Chlor-o-acettoluidid rein in schönen, seideglänzenden, farblosen Nadeln vom konstanten Schmp. 140°. Die Ausbeute beträgt 45 g.

80 g Chloracettoluidid werden mit 110 g Kaliumhydroxyd, 100 ccm Wasser und 250 ccm absolutem Alkohol in einer Flasche von Schwarzblech am Rückflußkühler 8—10 Stunden lang gekocht.

Nach dem Erkalten wird mit Äther aufgenommen, der Äther verdunstet und das zurückbleibende Öl fraktioniert. Hierbei wird das p-Chlor-o-toluidin als farbloses, bei 246° siedendes Öl gewonnen.

[1]) Ann. **274** (1893) 286.

Eigenschaften: Farbloses Öl von basischem Geruch, welches bei 246° siedet und beim Abkühlen zu einer bei 16—18° schmelzenden Kristallmasse erstarrt.

o-Chlor-p-toluidin,

$$H_3C—C_6H_3(Cl)—NH_2$$

2-Chlor-4-methyl-anilin

Nach H. Erdmann[1]) wird die Verbindung durch Chlorierung von Acet-p-toluidid in warmem Eisessig und Verseifung des Acetylderivates erhalten.

Man acetyliert zunächst p-Toluidin, indem man 1 kg p-Toluidin mit 750 ccm Eisessig 12 Stunden in gelindem Sieden hält (Rückflußkühler!). Destilliert man dann den überschüssigen Eisessig und das gebildete Wasser ab, so hinterbleibt p-Acettoluidid in einem zur weiteren Verarbeitung genügend reinem Zustand.

Die Chlorierung des rohen Acettoluidids geschieht zweckmäßig so, daß man 100 g der Verbindung in 100 ccm Eisessig heiß löst und in diese Lösung etwas mehr als die berechnete Menge Chlorgas, nämlich etwa 55 g, einleitet. (Am einfachsten erfolgt diese Dosierung so, daß man das Chlor aus Chlorkalk von bekanntem Wirkungswert entwickelt.) Beim Erkalten erstarrt der Kolbeninhalt rasch zu einer kristallinischen Masse.

Man kann nach einer von F. Reverdin und P. Crépieux[2]) angegebenen Methode die Chlorierung auch in der Weise ausführen, daß man je 100 g Acettoluidid in 350 ccm Eisessig löst, 150 ccm konz. Salzsäure zusetzt und unter ständigem Rühren mit einer Turbine eine Lösung von 45 g Natriumchlorat in etwa 200 ccm Wasser zutropfen läßt, wobei man das Reaktionsgefäß mit Eiswasser kühlt. Hierauf läßt man 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und fällt alsdann mit Wasser die Acetylverbindung aus. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (5 Teile Wasser + 1 Teil Alkohol). Die Verseifung geschieht mit Salzsäure in analoger Weise, wie im folgenden für das durch Chlorierung mit Chlorgas erhaltene Produkt geschildert ist. Das durch Chlorierung mit Chlorgas entstandene Rohprodukt unterwirft man folgender Behandlung: Man destilliert den Eisessig ab und verseift die Acetylverbindung durch 3—4stündiges Kochen mit 20proz. Salzsäure (Rückflußkühler). Dann treibt man Wasserdampf durch die Lösung,

[1]) Ber. **24** (1891) 2767 und Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. **33** (1900) 2506.

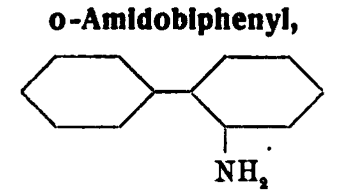
um in geringer Menge entstandene gechlorte Kresole zu entfernen. Beim Erkalten scheidet sich das in Salzsäure schwer lösliche salzsaure o-Chlor-p-toluidin fast vollständig als dunkel gefärbte Kristallmasse ab; in Lösung bleibt fast nur nichtchloriertes p-Toluidin, dessen Chlorhydrat verhältnismäßig leicht löslich ist. Die Ausbeute an rohem salzsaurem o-Chlor-p-toluidin beträgt etwa 750 g aus 1 kg technischem p-Toluidin.

Das abgeschiedene rohe Salz wird zur Darstellung des freien o-Chlor-p-toluidins mit starker Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die Base geht leicht über und wird bei dieser Operation von dem im Rückstande verbleibenden schwerflüchtigen Dichlortoluidin befreit. Das vom Wasser getrennte Öl wird mit Ätzkali getrocknet und fraktioniert. Die Hauptmasse geht bei 210—225° über; Vorlauf und Rückstand sind gering. Die Ausbeute an destillierter, innerhalb 7° siedender Base beträgt über 400 g aus je 1 kg technischem p-Toluidin.

Die so erhaltene Base ist bereits sehr rein. Wandelt man sie in ihr prächtig kristallisierendes, schwer lösliches Nitrat um und scheidet sie durch Kochen des Salzes mit Natronlauge wieder ab, so geht bei nochmaliger Destillation die Hauptmenge bei 223—224° über.

Eigenschaften: Wasserhelles, an Licht und Luft sich leicht etwas färbendes Öl vom Sdp. 223—224°. Beim Abkühlen erstarrt die Substanz zu glänzenden schneeweißen Blättchen, die bei etwa + 7° schmelzen. Spez. Gew. 1,151 bei 20°.

o-Amidobiphenyl,



Die Reduktion von o-Nitrobiphenyl mit wässeriger salzsaurer Zinnchlorürlösung führt zu einem chlorhaltigen o-Aminobiphenyl; ein von chlorierten Basen freies Produkt kann nach H. Keller[1]) dadurch erhalten werden, daß man die Reduktion mittels ätherischer Zinnchlorürlösung ausführt, eine Arbeitsweise, die von Dimroth[1]) für manche Reduktionen empfohlen wurde.

50 g o-Nitrobiphenyl (s. S. 461) werden in einem geräumigen Kolben mit 1 Liter salzsaurer ätherischer Zinnchlorürlösung (1 Liter enthaltend 210 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$; siehe unten) übergossen und bis zum Eintritt der Reaktion schwach erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Zinndoppelsalz der Amidoverbindung in schönen, farblosen, viereckigen Blättchen ab. Das Produkt wird abfiltriert, in Wasser gelöst und mit

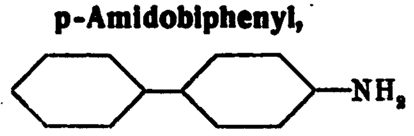
[1]) Dissertation. München 1911.

Natronlauge zersetzt. Die alkalische Flüssigkeit wird ausgeäthert. Das beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende Öl wird beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab fest; ebenso erstarrt es beim Impfen zu sehr schönen, büschelförmig vereinigten Nädelchen. Die Substanz wird aus Petroläther umkristallisiert.

Die zur Reduktion nötige ätherische Zinnchlorürlösung erhält man, indem man 210 g Zinnchlorür ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) mit 900 ccm Äther übergießt und die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff sättigt, wobei das Salz langsam in Lösung geht. Man läßt einige Zeit stehen und gießt dann die klare überstehende Flüssigkeit von etwas abgesetztem Schlamm ab.

Eigenschaften: Weiße, spießige Nadeln vom Schmp. 48—49°.

p-Amidobiphenyl,



Man löst nach Schlenk und Weickel[2]) 240 g Zinnchlorür in 240 ccm konz. Salzsäure und trägt in diese Lösung eine heiße Lösung von 37 g p-Nitrobiphenyl (s. S. 462) in 350 ccm Alkohol langsam ein. Die Reaktion setzt bald ziemlich lebhaft ein; wenn sie vorüber ist, erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und läßt dann erkalten. Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wird nach dem Absaugen der Flüssigkeit mit Wasser aufgeschlämmt und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Die Base wird dann ausgeäthert und zur Reinigung im Vakuum destilliert. Sdp. 191° bei 15 mm Druck.

Ausbeute ca. 26 g.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol) vom Schmp. 53°. Sdp. 191° bei 15 mm Druck. Etwas löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.

Dimethyl-p-amidobiphenyl,

CH_3
—N
CH_3

Die Methylierung von p-Amidobiphenyl geschieht nach Keller[3]) in folgender Weise: 25 g p-Amidobiphenyl werden in 300 ccm Wasser suspendiert und auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu werden unter Rühren (mit Turbine) in kleinen Portionen abwechselnd 120 g Kaliumkarbonat

[1]) Ber. 40 (1907) 2378..
[2]) Ann. 368 (1909) 303.
[3]) Dissertation, München 1911.

und 100 g Dimethylsulfat so zugesetzt, daß die Flüssigkeit immer alkalisch bleibt. Nachdem ungefähr drei Viertel der angegebenen Menge von Kaliumkarbonat und Dimethylsulfat in der beschriebenen Weise zugegeben sind, fängt das Öl an, fest zu werden. Nach Zugabe der ganzen Menge wird noch 1 Stunde gerührt; nach dem Erkalten wird das nunmehr völlig feste Reaktionsprodukt abgesaugt und aus Methylalkohol umkristallisiert.

Aus der alkalischen Mutterlauge, welche einen Teil des Reaktionsproduktes als Biphenyltrimethylammoniumhydroxyd, $C_6H_5 \cdot C_6H_4 N(CH_3)_3OH$, enthält, läßt sich auf folgende Weise noch etwas Dimethyl-p-amidobiphenyl erhalten: Man säuert die Lösung schwach mit Essigsäure an und versetzt mit Jodkalium. Es bildet sich dann ein dicker weißer Niederschlag von Biphenyltrimethylammoniumjodid, der abgesaugt und getrocknet wird. Er wird in kleinen Portionen in ungefähr die gleiche Gewichtsmenge schmelzenden Kaliumhydroxyds eingetragen; die Temperatur wird bis zum Schmelzen des Jodids gesteigert und 10 Minuten auf dieser Höhe gehalten. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, saugt ab und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus Methylalkohol um.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Blättchen (aus Methylalkohol) vom Schmp. 126°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ferner in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure.

o-Amidophenol,

—OH

—NH_2

Man kocht nach Bamberger[1]) eine konz. wässerige Lösung von o-Nitrophenol mit Zinkstaub am Rückflußkühler, bis die Lösung farblos ist. Nach dem Erkalten sättigt man die Flüssigkeit mit Kochsalz und äthert aus. Die Lösung hinterläßt nach dem Trocknen und Abdestillieren reines o-Amidophenol in weißen Blättchen.

Ein besonders schönes Produkt erhält man, wenn man nach Kehrmann und Duttenhöfer[2]) die Reduktion mittels Natriumhydrosulfit ausführt, indem man die alkalische kochende Lösung von o-Nitrophenol mit der nötigen Menge Hydrosulfit versetzt; beim Abkühlen scheidet sich blendend weißes, prachtvoll kristallisiertes o-Amidophenol aus.

[1]) Ber. **28** (1895) 251.

[2]) Ber. **39** (1906) 3562.

Eigenschaften: Schuppenförmige Kristalle oder Blätter vom Schmp. 170°. Sublimierbar. Löslich in 59 Teilen Wasser von 0°, in 23 Teilen Alkohol. Viel leichter löslich in Äther. Färbt sich rasch braun.

p-Amidophenol,

H_2N— ⬡ —OH

Man kocht nach Bamberger [1]) die wässerige Lösung von p-Nitrophenol unter zeitweiligem Zusatz von Zinkstaub am Rückflußkühler bis zur Entfärbung und filtriert die Flüssigkeit heiß. Beim Erkalten erstarrt das Filtrat zu einem Brei schimmernder Blättchen von p-Amidophenol.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 184° (unter Zersetzung). Färbt sich, besonders in alkalischer Lösung, rasch braun. Löslich in 90 Teilen Wasser von 0°, in 22 Teilen absolutem Alkohol von 0°.

Diamido-tetra-oxy-benzol,

OH NH_2

HO— ⬡ —OH

NH_2 OH

Nach einem von Henle [2]) etwas modifizierten Verfahren von Nietzki und Benckiser [3]) übergießt man 1 Teil nitranilsaures Kali (s. dort) mit einer Lösung von 3 Teilen Zinnchlorür in 10 Teilen konz. Salzsäure und der gleichen Menge Wasser. Das nitranilsaure Kali geht mit braunroter Farbe in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von langen braunvioletten Nadeln von Nitroamidotetraoxybenzol. Sobald diese Kristalle abgeschieden sind, fügt man unter Erwärmen Zinkgranalien so schnell und so reichlich hinzu, daß die Flüssigkeit unter starker Wasserstoffentwicklung in heftiges Kochen gerät. Damit wird die Reduktion zu Ende geführt und gleichzeitig die lästige Arbeit des Entzinnens der Lösung mittels Schwefelwasserstoff umgangen. Wenn die Lösung farblos geworden ist und kein Zinn mehr enthält (Prüfung einer mit Wasser verdünnten Probe mittels Schwefelwasserstoff!), preßt man das schwammige Metallgemenge mit einem Pistill zusammen und gießt heiß ab ohne nachzuwaschen. Das Chlorhydrat der Base wird aus der

[1]) Ber. 28 (1895) 251.
[2]) Ann. 350 (1906) 334.
[3]) Ber. 18 (1885) 502.

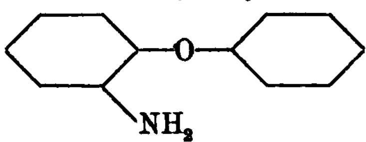
filtrierten Lösung nun entweder durch Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäuregas gefällt, oder durch Aussalzen mit im Kristallwasser geschmolzenem Chlorcalcium (auf 100 g nitranilsaures Kalium 2 kg). In letzterem Fall läßt sich das Präparat mittels Alkohol calciumfrei waschen.

Ausbeute: 70—77 g (statt theoretisch 80 g).

Die freie Base kann nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln isoliert werden, da sie sich an der Luft sofort unter Braunfärbung oxydiert. Dagegen ist das Chlorhydrat an der Luft völlig beständig. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure zur heißen Lösung wird es völlig farblos erhalten.

Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet farblose, schöne Nadeln, die bei 100° etwas Salzsäure verlieren und sich rötlich färben. Oxydationsmittel (wie Eisenchlorid, salpetrige Säure) scheiden aus der Lösung des Salzes sofort einen grünschillernden, fast schwarzen kristallinischen Niederschlag ab, bestehend aus Di-imido-dioxychinon, $C_6(NH)_2(OH)_2O_2$.

o-Aminodiphenyläther,



Nach Ullmann[1]) verfährt man folgendermaßen: 10 g o-Nitrodiphenyläther (s. dort) werden in 40 ccm Alkohol gelöst und langsam zu einer warmen Lösung von 31 g Zinnsalz in 100 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Man kocht kurze Zeit am Rückflußkühler, bis der Äther vollkommen in Lösung gegangen ist, und vertreibt dann den Alkohol durch Abdampfen. Beim Erkalten kristallisiert das Zinndoppelsalz in etwas gefärbten Nadeln aus. Durch Konzentration der Mutterlauge gewinnt man noch etwas von dem Salz. Man löst dieses nun in Wasser auf, entzinnt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat in einem Strom dieses Gases auf ein kleines Volumen ein. Das rohe Chlorhydrat scheidet sich hierbei als ölige Masse ab. Man setzt durch Natronlauge die Base in Freiheit und nimmt sie in Äther auf. Zur Reinigung wird das Produkt destilliert.

Eigenschaften: Kristallmasse vom Schmp. 42,5—43°. Sdp. 307 bis 308° (unter 728 mm Druck). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Läßt sich am besten aus niedrig siedendem Ligroin umkristallisieren.

[1]) Ber. 29 (1896) 1881.

1-Amido-2-naphthol,

NH₂ / OH

α-Amido-β-naphthol

H. Erdmann[1]) gibt folgende Ausführungsform einer von Liebermann und Jacobson[2]) stammenden Methode an:

Man rührt 1 kg technisches β-Naphtholorange (Orange II) in einem Porzellantopf in 5 Liter Wasser ein und bringt es durch Einleiten von Dampf in Lösung. Diese siedend heiße Lösung wird in eine warme Lösung von 1100 g Zinnchlorür in 5 Liter Salzsäure (spez. Gew. 1,19), die sich in einem Topf von etwa 12 Liter Inhalt befindet, eingegossen, wobei augenblicklich Reduktion erfolgt und die Lösung sich entfärbt. Unter gutem Umrühren läßt man noch 2 Liter kalte konz. Salzsäure einfließen, filtriert, sobald sich die Flüssigkeit auf 40—50° abgekühlt hat, das Amidonaphtholchlorhydrat ab und wäscht es mit verdünnter Salzsäure aus.

Zur Reinigung löst man die Kristalle in wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und fällt mit konz. Salzsäure.

Ausbeute ca. 500 g Chlorhydrat.

Die Darstellung des freien Amidonaphthols geschieht wie beim 1-Amido-4-naphthol.

Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet farblose Nadeln, die sich in 15 Teilen kochenden Alkohols lösen, in verdünnter Salzsäure aber unlöslich sind.

Die freie Base bildet glänzende, in siedendem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. Löslich mit gelber Farbe in wässerigem Ammoniak. Beim Schütteln mit Luft wird die Lösung dunkelbraun.

2-Amido-1-naphthol,

OH / NH₂

β-Amido-α-naphthol

Diese Verbindung erhält man am besten nach Liebermann und Jacobson[3]) durch Reduktion von β-Nitroso-α-naphthol (s. dort).

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ann. 211 (1882) 48. — [3]) Ann. 211 (1882) 55.

500 g β-Nitroso-α-naphtholnatrium werden in $2^1/_2$ Liter Wasser durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht und dann in eine heiße Lösung von 1100 g Zinnchlorür[1]) in 5 Liter konz. Salzsäure eingegossen. Man leitet nun so lange Dampf ein, bis sich alles gelöst hat, und läßt nach Zugabe von weiteren 2 Litern konz. Salzsäure erkalten. Nach 24 Stunden saugt man das ausgeschiedene salzsaure Amidonaphthol ab, löst es in wenig siedendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und fällt mit konz. Salzsäure.

Eigenschaften: Das Chlorhydrat kristallisiert in weißen, breiten Blättchen, die sich bald violett färben. Die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft rasch grün.

4-Amido-1-naphthol,

OH

NH$_2$

Für die Darstellung von 4-Amido-1-naphthol benutzt man als Ausgangsmaterial zweckmäßig das Natriumsalz der α-Naphtholazobenzolsulfosäure, das unter dem Namen Orange I käuflich ist. Nach Russig [2]) verfährt man folgendermaßen:

Je 100 g des Farbstoffes werden in 800 ccm heißem Wasser gelöst. Die siedende Lösung gießt man in eine etwas vorgewärmte Lösung von 130 g Zinnchlorür in 500 ccm roher konz. Salzsäure unter Umrühren ein, wobei die Reduktion augenblicklich erfolgt. Die Lösung wird siedend filtriert und dann mit 250 ccm roher konz. Salzsäure versetzt.

Bei ruhigem Erkalten bis auf etwa 20° scheidet sich aus dieser Lösung das Chlorhydrat des Amidonaphthols zinnfrei in derben kurzen Prismen ab, während die Sulfanilsäure in Lösung bleibt. In dem Augenblicke jedoch, wo diese beginnt, sich in einzelnen glänzenden Blättchen abzuscheiden, wird rasch, ohne zu schütteln, dekantiert. Die Kristalle werden dann abgesaugt und mit Salzsäure 1 : 1 bis zum Verschwinden der Zinnreaktion ausgewaschen. Die Ausbeute an trockenem salzsaurem Salz beträgt 30 g, und die aus dem Filtrat beim heftigen Schütteln ausfallende Sulfanilsäure gibt nach dem Trocknen beim Extrahieren mit Alkohol weitere ca. 7 g des Salzes. Beim Abdampfen dieser alkoholischen Lösung

[1]) Diese Menge ist etwas geringer als die Theorie verlangt und auf technisches nicht ganz reines Nitrosonaphthol berechnet.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 62 (1900) 31.

muß der Luftzutritt peinlichst vermieden werden (Überleiten von Kohlendioxyd), da sonst ein ziegelrotes Oxydationsprodukt entsteht.

Zur Reinigung löst man das Salz in warmem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, filtriert und fällt durch konz. Salzsäure wieder aus.

Um das freie Amidonaphthol zu erhalten, digeriert man 100 g des Chlorhydrates mit einer Lösung von 140 g kristalliertem Natriumacetat in 1 Liter heißem Wasser in der Wärme und saugt die abgeschiedene Base nach dem Erkalten ab.

Eigenschaften: Das Chlorhydrat bildet weiße Nadeln oder nadelige, sehr lang gestreckte Blättchen, die in Wasser leicht löslich, in Salzsäure unlöslich sind. In trockenem Zustand gut haltbar, färbt es sich feucht bald violett.

o-Nitranilin,

$C_6H_4(NO_2)(NH_2)$ — Benzolring mit —NO_2 und —NH_2 in o-Stellung

Bei der direkten Nitrierung von Acetanilid entsteht die Orthonitro-Verbindung neben einer überwiegenden Menge der Paraverbindung. Deshalb verfährt man zur Darstellung von o-Nitranilin nach Turner[1]) so, daß man Acetanilid zunächst sulfoniert, wobei die p-Stellung durch die Sulfogruppe besetzt wird, dann das Produkt nitriert und schließlich den Acetylrest und die Sulfogruppe durch Verseifung entfernt.

Man erhitzt 50 g gepulvertes Acetanilid mit 150 g rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit, was ungefähr eine halbe Stunde beansprucht, läßt erkalten und fügt noch 100 g gewöhnliche konz. Schwefelsäure (92proz.) hinzu.

Unter guter Kühlung wird nun mit der theoretischen Menge Salpetersäure (37 g Säure von 63%), die mit demselben Volumen konz. Schwefelsäure vermischt ist, nitriert, wobei dafür zu sorgen ist, daß die Temperatur möglichst bei 0° bleibt. Nach Beendigung der Nitrierung fügt man 140 ccm Wasser zu, so daß eine Schwefelsäure von ca. 67% gebildet wird. Die ausgefällte o-Nitranilinsulfosäure bringt man durch Erhitzen in einem Rundkolben am Rückflußkühler wieder in Lösung und erhitzt darauf noch $^1/_2$ Stunde zum Sieden.

Nach dem Erkalten wird unter Kühlung fraktioniert mit Wasser gefällt, und zwar zunächst zweimal mit je $^1/_2$ Liter Wasser und dann mit 1,5—2 Liter Wasser. Die jedesmal entstehenden Niederschläge werden abfiltriert. Der erste ist sehr unrein, der zweite schon viel weniger; aus diesen

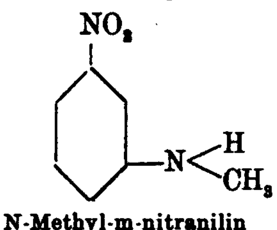
[1]) Ber. 25 (1892) 986.

Portionen kann das Nitranilin durch Ausziehen mit Äther isoliert werden. Die dritte Fällung stellt fast reines Nitranilin dar, welches durch einmaliges Umkristallisieren rein wird. Diese letzte Portion bildet ca. 60% der theoretischen Ausbeute an Nitranilin, die beiden ersten Fällungen liefern gegen 15%.

Will man das o-Nitranilin vollständig rein haben, so kann man auch gleich die zur Gesamtfällung nötige Menge Wasser in einer Portion zusetzen und dann den Niederschlag mit gespanntem Dampf übertreiben. In der Vorlage kristallisiert das Nitranilin in zentimeterlangen Nadeln.

Eigenschaften: Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 71,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem; leicht löslich in Alkohol und in Chloroform; sehr leicht löslich in Äther.

m-Nitro-methylanilin,



N-Methyl-m-nitranilin

Nach Ullmann[1]) trägt man 4 g m-Nitranilin in 10 g Dimethylsulfat (1,5 Mol.), das auf 140° erwärmt ist, langsam unter Rühren bei 140—150° ein (Vorsicht, daß die Dämpfe des Dimethylsulfats nicht eingeatmet werden!), verdünnt dann die orange gefärbte Masse mit Eiswasser und fügt 10 ccm starke Salzsäure und 36 ccm 10proz. Natriumnitritlösung hinzu. Hierbei scheidet sich das Nitrosomethyl-m-nitranilin aus (Schmp. 67°). Dasselbe wird abfiltriert und durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten.

Eigenschaften: Rotgelbe Nadeln vom Schmp. 65—66°. Unschwer löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol und ih Äther.

m-Nitro-dimethylanilin,

Dimethyl-m-nitranilin

Nach Ullmann[1]) werden 12 g m-Nitroanilin in 24 g Dimethylsulfat bei 150—160° eingetragen. (Man hüte sich vor dem Einatmen der

[1]) Ann. 327 (1903) 112.

äußerst giftigen Dämpfe des Dimethylsulfates!) Nach Beendigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Hierbei geht das m-Nitrodimethylanilin über, gemengt mit etwas m-Nitro-monomethylanilin. Man zieht die Basen mit Äther aus und versetzt den nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibenden Rückstand mit 7 ccm Essigsäureanhydrid, verdünnt nach dem Erkalten mit Salzsäure, zieht das gebildete Nitroacetylmethylanilin (1 g) mit Äther aus und fällt schließlich das Nitrodimethylanilin aus der salzsauren Lösung mit Alkali aus.

Ausbeute 8 g.

Eigenschaften: Große monokline Säulen (aus Äther) vom Schmp. 61°. Siedet nicht unzersetzt bei 280—285°. Ziemlich leioht flüchtig mit Wasserdämpfen.

p-Nitranilin,

$H_2N—C_6H_4—NO_2$

Die Darstellung von p-Nitranilin geschieht über das p-Nitroacetanilid. Letzteres wird nach Nölting und Collin [1]) in folgender Weise erhalten: 1 kg Acetanilid wird in 4 kg Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst. In diese Lösung läßt man 590 g 85proz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,478) langsam einlaufen. Während der ganzen Operation wird das Gefäß mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt. Da sich Acetanilid, besonders destilliertes, nur schwierig in kalter konz. Schwefelsäure löst, ist es zweckmäßig, die Substanz zunächst in der zum Lösen nötigen Menge Eisessig (etwa dem gleichen Gewicht) in der Hitze zu lösen, bis zur eben beginnenden Kristallisation abkühlen zu lassen und die Flüssigkeit nun langsam in die konz. Schwefelsäure einzugießen und dann unter Kühlung (s. oben) die Salpetersäure zuzufügen.

Das Reaktionsgemisch läßt man einige Zeit stehen und gießt es dann in viel Eiswasser, worauf sich das Nitroacetanilid in hellgelben Flocken abscheidet. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in Kristallen, die bei 200° schmelzen (Schmp. der reinen Substanz 207°); die Substanz ist dann zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Ausbeute etwa 950 g.

Zur Verseifung werden 50 g Nitroacetanilid mit einer Mischung von 125 com konz. Salzsäure und 125 ccm Wasser 20 Minuten lang am Rückflußkühler im kräftigen Sieden erhalten. Die heiße Flüssigkeit verdünnt man mit 1250 ccm Wasser, die letzten 250 ccm werden allmählich zu-

[1]) Ber. 17 (1884) 262.

gegeben. Das in schönen gelben Kristallen ausfallende p-Nitroanilin wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und ist sofort ganz rein. Eine kleinere Menge von p-Nitroanilin gewinnt man noch durch Neutralisieren der Mutterlauge mit Soda. Sollte der Schmelzpunkt dieses Produktes noch zu niedrig liegen, so kristallisiert man aus Benzol um.

Eigenschaften: Schöne hellgelbe Prismen, welche bei 147° schmelzen. Die Verbindung ist löslich in 45 Teilen kochenden Wassers und in 1250 Teilen Wasser von 18,5°; leicht löslich in Alkohol.

Im Gegensatz zu o- und m-Nitranilin ist die Verbindung mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Trinitranilin,

NO_2

O_2N— —NO_2

NH_2

Pikramid

Die Darstellung von Trinitranilin erfolgt am einfachsten nach folgender Methode von O. N. Witt und E. Witte[1]):

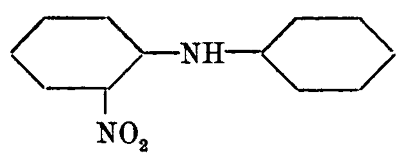
10 Teile o- oder p-Nitranilin[2]) werden in 100 Teilen Schwefelsäure (Monohydrat) gelöst. Außerdem bereitet man sich eine Lösung von 15 Teilen scharf getrocknetem und feingemahlenem Kaliumnitrat in 100 Teilen derselben Sohwefelsäure. Beide Lösungen werden gut gekühlt, und die erste wird langsam in die zweite eingetragen, wobei die Temperatur nicht über 5° steigen darf. Die Mischung bleibt über Nacht stehen und wird am folgenden Tag unter gutem Rühren in viel zerstoßenes Eis gegossen. Der ausgeschiedene bräunlichgelbe Niederschlag wird gesammelt, gut ausgewaschen und aus Eisessig, zuletzt aus Essigsäureanhydrid (das in diesem Fall nicht acetylierend wirkt) umkristallisiert. Die Ausbeuten (58—67% der Theorie) sind in erster Linie von der Vermeidung jeglicher Erwärmung des Reaktionsgemisches abhängig.

Eigenschaften: Prachtvolle, tief orangegelbe Kristalle mit blauem Oberflächenschimmer. Sohmp. 188°. Das beste Lösungsmittel für die Verbindung ist Essigsäureanhydrid.

[1]) Ber. 41 (1908) 3091.

[2]) Beide Nitraniline liefern gleiche Ausbeuten. Die Orthoverbindung reagiert jedoch etwas energischer und muß daher etwas vorsichtiger behandelt werden.

o-Nitrodiphenylamin,



Nach Kehrmann und Havas[1]) werden zur Darstellung von o-Nitrodiphenylamin 100 g o-Nitrochlorbenzol (1 Mol.), 140 g Anilin ($2^1/_2$ Mol.) und 52 g (1 Mol.) entwässertes zerriebenes Natriumacetat in einem Kolben mit eingeschliffenem Luftkühler etwa 12—15 Stunden im Ölbade erhitzt. Die Temperatur des Bades soll während dieser Zeit ziemlich konstant auf 215° gehalten werden. Die Masse wird hierauf mit Wasserdampf so lange destilliert, bis das unangegriffene Nitrochlorbenzol, etwa 5 bis höchstens 10 g, und das überschüssige Anilin übergegangen ist, alsdann nach Zusatz von genügend Salzsäure während etwa $^1/_2$ Stunde unter neuerlichem Einleiten von Dampf ausgekocht, wodurch das immer in beträchtlicher Menge entstandene Acetanilid verseift wird und in Lösung geht. Das in Wasser unlösliche dunkle Öl erstarrt beim Erkalten kristallinisch; es ist fast reines o-Nitrodiphenylamin. Die Ausbeute beträgt 85—90% der Theorie (berechnet auf das angewandte Nitrochlorbenzol). Einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol liefert ein in großen Tafeln kristallisiertes Produkt vom richtigen Schmelzpunkt.

Eigenschaften: Gelbrote Tafeln vom Schmp. 75°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

Hexanitrodiphenylamin,

NO_2 NO_2

O_2N—⬡—NH—⬡—NO_2

NO_2 NO_2

Dipikrylamin

Zur Darstellung von Hexanitrodiphenylamin kann folgende Vorschrift von H. Erdmann[2]) dienen:

50 g Diphenylamin werden in 500 g Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,84 gelöst. Die erkaltete Lösung wird in dünnem Strahl in 500 g gut gekühlter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 mit der Vorsicht eingetragen, daß die Temperatur + 10° nicht übersteigt.

Hierbei ist es erforderlich, daß die Salpetersäure beständig umgerührt

---

[1]) Ber. 46 (1913) 341.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

wird, da sonst eine Entzündung der an die Oberfläche steigenden harzähnlichen Massen stattfinden kann.

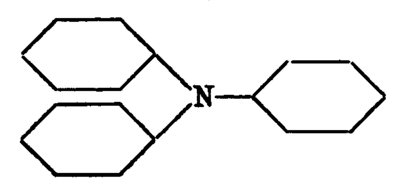
Sobald alles eingetragen ist, wird die Mischung langsam auf dem Wasserbade erwärmt und dann bis zum Aufhören der lebhaften Stickstoffdioxydentwicklung erhitzt. Nach dem Erkalten gießt man die Flüssigkeit in 6—8 Liter Wasser, sammelt den sofort ausgeschiedenen hellgelben feinpulverigen Niederschlag und wäscht ihn mit Wasser aus. Das bei 60 bis 70° getrocknete Produkt, dessen Gewicht 159% von dem des Diphenylamins beträgt, hält hartnäckig Spuren von Säure zurück, welche nur durch Behandeln mit Alkohol oder durch Umkristallisieren aus Eisessig entfernt werden können.

Will man dagegen das Ammoniumsalz (Aurantia) herstellen, so ist eine weitere Reinigung nicht notwendig. Die Überführung in diese Ammoniumverbindung wird am einfachsten in der Art vorgenommen, daß ein mit Ammoniakgas gesättigter Luftstrom so lange über das in einer Trommel rotierende trockene Produkt geleitet wird, bis sich eine Probe desselben in heißem Wasser völlig auflöst.

Eigenschaften: Hellgelbe Prismen, welche unter Zersetzung bei 238° schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Ätzalkalien und in Alkalikarbonatlösungen.

Das Ammoniumsalz, das früher als Farbstoff benützt wurde (Aurantia, Kaisergelb), bildet rotbraune Kristalle.

Triphenylamin,



Die Phenylierung von Diphenylamin gelingt nach J. Goldberg und M. Nimerovsky[1]) in folgender Weise: 5 g Diphenylamin, 6 g Jodbenzol, 2 g Kaliumkarbonat und 0,1 g Kupferbronze (Naturkupfer C) werden mit 20 ccm Nitrobenzol 12 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit geht allmählich von Gelb über Braun in Dunkelbraun über, und es scheidet sich Jodkalium aus.

Nach der angegebenen Zeit wird die dunkle Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert, wobei das Nitrobenzol, das überschüssige Jodbenzol und das unveränderte Diphenylamin entfernt werden. Beim Erkalten der braunen Lösung scheiden sich braune kristallinische Täfelchen aus, die bei 122° schmelzen (3,4 g). Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält

[1]) Ber. 40 (1907) 2452.

man die Verbindung in wohl ausgebildeten, feinen Tafeln vom Schmp. 125°.

Eigenschaften: Tafelförmige, in ganz reinem Zustand farblose Kristalle vom Schmp. 125° (nach Arzruni 127°). Ziemlich leicht löslich in Benzol, wenig in kaltem Alkohol.

Hordenin,

$$HO\langle\bigcirc\rangle—CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$$

p-Oxyphenyl-äthyl-dimethylamin

Das Alkaloid Hordenin läßt sich nach H. Voswinkel[1]) auf folgendem Weg synthetisieren:

1. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$ (Chlormethylanisylketon) → 2. $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (Anisyldimethylaminomethylketon) →

3. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ (Oxyphenyldimethylaminomethylketon) → 4. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$. (Hordenin)

Die Ausführung erfordert dementsprechend 3 Operationen:

1. Darstellung von Anisyldimethylaminomethylketon (p-Methoxyphenyl-dimethylaminomethyl-keton). 12 g p-Chlormethylanisylketon (s. dort) und 20 g einer 33proz. alkoholischen Dimethylaminlösung werden in einem geschlossenen Gefäß bis zur Lösung, welche in der Regel nach einigen Minuten unter Selbsterwärmung eintritt, geschüttelt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird zwecks Entfernung des überschüssigen Dimethylamins 24 Stunden im Vakuum bei Zimmertemperatur abgedunstet, mit Wasser verdünnt, mit stark verdünnter und entfärbter Jodwasserstoffsäure angesäuert, filtriert, mit Blutkohle geschüttelt und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Die so erhaltene Masse erstarrt beim Erkalten kristallinisch und gibt nach dem Abpressen und Umkristallisieren aus Wasser farblose Kristallprismen vom Schmp. 150°. Diese stellen das jodwasserstoffsaure Salz der Base dar.

Ausbeute 62% der Theorie.

2. p-Oxyphenyldimethylaminomethylketon. 5 g des obigen Jodhydrates, 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 und 1 g Phosphor werden eine halbe Stunde lang in offenem Kolben in gelindem Sieden erhalten. Dann wird die Jodwasserstoffsäure größtenteils abdestilliert, der beim Erkalten zu einer schneeweißen Kristallmasse erstarrende Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Blutkohle behandelt,

[1]) Ber. 45 (1912) 1004.

filtriert und zur Sirupdicke eingedampft. Die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Flüssigkeit wird abgepreßt, noch einmal ans Wasser und dann nach sorgfältigem Trocknen aus Aceton-Äther unter Zusatz von einigen Tropfen absolutem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so das Jodhydrat des Oxyphenyldimethylaminomethylketons in feinen weißen Nädelchen vom Schmp. 176°.

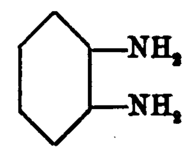
Ausbeute annähernd 100% der Theorie.

3. Hordenin. 5 g Oxyphenyldimethylaminomethylketonjodhydrat, 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 und 1 g Phosphor werden im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 125° erwärmt. Nach dem Abdestillieren von etwa $^2/_3$ der Flüssigkeit und Entfernen des Restes der überschüssigen Jodwasserstoffsäure durch Abdampfen auf dem Wasserbade wird mit Wasser verdünnt, mit Soda stark alkalisch gemacht, mit Blutkohle behandelt und mit Äther ausgezogen. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein alsbald erstarrendes Öl; diese Substanz, aus Benzol-Ligroin umkristallisiert, entspricht dem natürlichen Hordenin und besitzt wie dieses den Schmp. 118°.

Ausbeute 10% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 118°.

o-Phenylendiamin,



Zur Darstellung von o-Phenylendiamin eignet sich folgende Vorschrift von Hinsberg und König[1]):

Man löst 50 g o-Nitranilin in 100—150 ccm siedendem Alkohol, fügt 40 ccm einer 20proz. Natronlauge hinzu und trägt nun Zinkstaub in kleinen Quantitäten ein. Die Reaktion verläuft ziemlich heftig und schreitet, wie sich durch das Aufwallen der Flüssigkeit zu erkennen gibt, ohne äußere Erwärmung weiter fort, wenn man sie durch häufiges Eintragen von Zinkstaub und Umschütteln im Gang hält. Ist nach einiger Zeit die zugefügte Natronlauge aufgebraucht — man erkennt dies daran, daß beim Zusatz einer neuen Portion Zinkstaub kein erneutes Aufwallen erfolgt —, so fügt man neuerdings 10 ccm Natronlauge hinzu, erwärmt zum Sieden und führt die Reduktion in der früheren Weise durch Zufügen von Zinkstaub weiter. Der Zusatz von Natronlauge — je 10 ccm — muß noch ein- oder zweimal wiederholt werden. Die Reaktion ist (nach ungefähr einer Stunde) beendet, wenn die rotgelbe Farbe der Lösung in

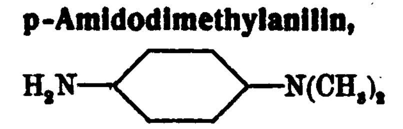
[1]) Ber. 28 (1895) 2947.

ein schwaches Hellbraun übergegangen ist. Man filtriert dann und kocht den zinkhaltigen Rückstand zweimal mit Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Lösungen werden im Wasserstoffstrom auf einem Wasserbade bis zum Verschwinden des Alkohols erwärmt. Das zurückbleibende o-Phenylendiamin erstarrt nach dem Erkalten zu einer kristallinischen Masse, welche man zerschlägt, auf einem Tonteller trocknet und hierauf destilliert.

Ausbeute bei vorsichtigem Arbeiten bis über 90% der Theorie.

Eigenschaften: Blättchen (aus heißem Wasser) vom Schmp. 102—103°. Sdp. 256—258°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem; sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform. Wird beim Stehen an der Luft rasch dunkel.

p-Amidodimethylanilin,



Die Darstellung von p-Amidodimethylanilin erfolgt zweckmäßig nach einer der beiden folgenden Vorschriften von H. Erdmann[1]):

I. Aus Nitrosodimethylanilin mittels Zinkstaub

200 g 90proz. Zinkstaub werden in 500 ccm Wasser in einem irdenen Topf von 3 Liter Inhalt suspendiert. Man fügt 1/2 kg zerstoßenes Eis zu und trägt unter Umrühren mit der Turbine 200 g salzsaures Nitrosodimethylanilin im Laufe einer Stunde ein. Gleichzeitig läßt man eine Mischung von 300 ccm konz. Salzsäure mit 600 ccm Wasser langsam einlaufen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung vom überschüssigen Zinkstaub in einen großen Kolben abgegossen und unter leichter Kühlung mit Eiswasser mit so viel konz. Natronlauge versetzt, daß das anfangs ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Nun schüttelt man zweimal mit je 1/2 Liter Benzol aus, trennt im Scheidetrichter, trocknet die Benzollösungen mit etwas festem Ätzkali und reinigt die nach dem Abdestillieren des Benzols aus dem Wasserbade ölförmig hinterbleibende Base, indem man sie einmal unter vermindertem Druck, dann nochmals unter gewöhnlichem Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert und den bei 256—258° siedenden Anteil für sich auffängt. Die zu spießigen Kristallen erstarrende Base ist dann gewöhnlich bereits völlig rein und weiß, kann aber noch aus Benzol unter Ligroinzusatz umkristallisiert werden, wobei etwaige färbende Bestandteile zuerst ausfallen und dann die Base in asbestähnlichen langen Nadeln kristallisiert.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Da sich das freie p-Amidodimethylanilin sich selbst in völlig reinem, schön kristallisiertem Zustande beim Aufbewahren unter Schwarzfärbung und Entwicklung von Dimethylamin bald zersetzt, führt man die Base am besten in das durch seine Schwerlöslichkeit in Äther und in Alkohol ausgezeichnete, gut haltbare neutrale Sulfat über. Hierzu dient zweckmäßig die durch einmalige Destillation im Vakuum gereinigte Base, indessen kann man auch direkt das nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibende Rohprodukt verwenden. Man tropft die berechnete Menge reiner konz. Schwefelsäure unter äußerer Kühlung in ihr 10faches Volumen trockenen Äthers ein und gibt diese trübe Lösung zu der ätherischen Lösung der Base (1 Molekül Base auf 1 Molekül Schwefelsäure). Das ausgeschiedene Sulfat wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. 70 g Base (mit 55 g Schwefelsäure) liefern 100 g Sulfat.

II. Aus Nitrosodimethylanilin mittels Zinnchlorür

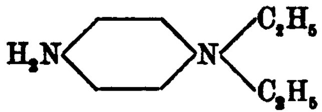
450 g kristallisiertes Zinnchlorür werden mit 500 ccm konz. Salzsäure übergossen; in diese Flüssigkeit trägt man dann langsam 186 g grob gepulvertes salzsaures Nitrosodimethylanilin ein. Anfangs wird nur mäßig erwärmt, späterhin muß man, um das in Salzsäure und in Wasser schwer lösliche Zinndoppelsalz in Lösung zu halten, stärker erhitzen. Man läßt nun unter Umrühren das Zinndoppelsalz auskristallisieren, filtriert es ab und sättigt die Mutterlauge mit Salzsäuregas; man gewinnt so noch mehr Doppelsalz in oft sehr schön ausgebildeten Kristallen. Das fein verteilte Zinndoppelsalz wird in Natronlauge eingetragen; trifft man die richtigen Bedingungen, so löst sich alles Zinn in der alkalischen Flüssigkeit auf, die Base schwimmt als bräunliches Öl auf der warmen Lauge und kann direkt, besser nach Zusatz von Benzol, abgehoben, getrocknet und destilliert werden. Häufig jedoch umhüllt die ausgeschiedene Base einen Teil der Zinnverbindungen und bildet so dicke, zähe Kittklumpen, welche zu Boden fallen. Man entfernt dann entweder die Base durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol, oder man gießt die Flüssigkeit von den Klumpen ab und schüttelt sie für sich aus. Die festen Bestandteile werden auf einem Filter mit warmem Wasser behandelt, wobei sich die Base auflöst und die Klumpen zerfallen; man behandelt nun mit konz. Natronlauge, extrahiert die abgeschiedene Base mit Benzol oder Äther und verfährt weiter wie oben.

Aus 150 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin erhält man 50—60 g reine Base.

Eigenschaften: Die Base bildet lange, farblose Nadeln, die bei 41° schmelzen und bei 257° (Quecksilbersäule im Dampf) sieden. Sie ist leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Benzol und

Chloroform, etwas weniger in Äther, schwer in Ligroin. Mit Wasserdämpfen ist sie schwer flüchtig. Die meisten ihrer Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, nur das Sulfat ist in Alkohol schwer löslich.

p-Amidodiäthylanilin,

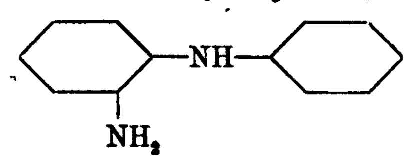


H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

200 g 90proz. Zinkstaub werden in 500 ccm Wasser in einem irdenen Topf von 3 Liter Inhalt suspendiert, 500 g gestoßenes Eis zugegeben und unter Umrühren mit einem durch die Wasserturbine getriebenen Holzquirl 200 g freies Nitrosodiäthylanilin (s. dort) im Laufe einer Stunde eingetragen, während man gleichzeitig eine Mischung von 450 ccm konz. Salzsäure mit 600 ccm Wasser langsam einlaufen läßt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung von dem überschüssigen Zinkstaub in einen großen Kolben abgegossen und unter äußerer Kühlung mit Eiswasser mit so viel konz. Natronlauge versetzt, daß das anfangs ausgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht. Man schüttelt nun zweimal mit je $^1/_2$ Liter Benzol aus, trennt im Scheidetrichter, trocknet die Benzollösungen mit etwas festem Ätzkali und reinigt die nach dem Abdestillieren des Benzols aus dem Wasserbade ölförmig hinterbleibende Base, indem man sie einmal unter vermindertem Druck, dann nochmals unter gewöhnlichem Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert.

Eigenschaften: Farbloses Öl vom Sdp. 260—262°. Wird an der Luft sehr schnell braun.

o-Amido-diphenylamin,



o-Nitrodiphenylamin wird nach Kehrmann und Havas[2]) zweckmäßig in folgender Weise zur Amidoverbindung reduziert: Eine heiße Lösung von 15 g o-Nitrodiphenylamin in 150 g Alkohol wird mit einer Auflösung von 60 g kristallisiertem Zinnchlorür in 150 g rauchender Salzsäure vermischt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Nitrokörpers erwärmt. Man destilliert den Alkohol von der hellgrünen Lösung ab, versetzt mit dem doppelten Volumen Wasser und kühlt unter

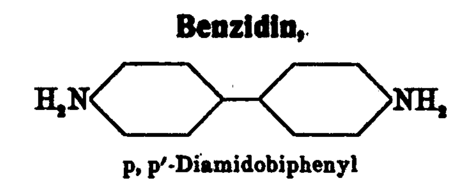
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. 46 (1913) 342.

Schütteln ab. Das auskristallisierte Zinndoppelsalz wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst, filtriert und durch Zusatz des halben Volumens konz. Salzsäure wieder abgeschieden.

Zur Darstellung der Base löst man das Zinndoppelsalz unter Erwärmen mit Alkohol, versetzt heiß mit konz. wässerigem Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaktion, filtriert vom Zinnhydroxyd ab, wäscht etwas mit heißem Alkohol nach und verdünnt das Filtrat mit viel Wasser. Die anfangs milchig ausgeschiedene Base wird rasch kristallinisch; sie wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrierpapier oder auf Tontellern an der Luft, am besten im Dunkeln, getrocknet. Am Licht färbt sie sich oberflächlich ziemlich rasch rötlich.

Eigenschaften: Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 79—80°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

Benzidin,



p, p'-Diamidobiphenyl

Technisches Benzidin ist ein billiges Handelsprodukt. Um aus demselben reines Benzidin zu gewinnen, destilliert man es im Vakuum, wobei aus dem Schmelzfluß schöne kompakte Kristalle anschießen.

Um Benzidin aus Hydrazobenzol zu gewinnen, werden nach H. Erdmann[1]) 500 g rohes Hydrazobenzol mit 750 ccm roher Salzsäure und 1 Liter Wasser zum Sieden erhitzt und kurze Zeit im Kochen erhalten. Beim Erkalten kristallisiert aus der Lösung Benzidinchlorhydrat, welches durch einmaliges Umkristallisieren aus angesäuertem Wasser rein erhalten wird.

Zur Darstellung der freien Base fällt man die Lösung des Chlorhydrates heiß mit Natronlauge, wäscht die ausgeschiedene Base aus, trocknet sie und destilliert sie im Vakuum.

Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu den Mutterlaugen kann noch etwas von dem schwer löslichen Benzidinsulfat gewonnen werden. Das Filtrat von der ersten Mutterlauge kann auf Diphenylin (s. dort) verarbeitet werden.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen (aus Wasser oder Alkohol) vom Schmp. 127°. Aus Wasser kristallisiert Benzidin oberhalb 80° wasserfrei, unterhalb 60° mit 1 Mol. Kristallwasser. 1 Liter Wasser löst in der Hitze 11 g, in der Kälte 0,4—0,5 g. Viel leichter löslich ist Benzidin in Alkohol und Äther.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Tetrachlorbenzidin,

Cl Cl

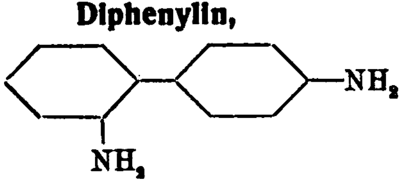
H_2N NH_2

Cl Cl

Nach Sohlenk und A. Knorr[1]) werden 50 g Benzidinchlorhydrat sehr fein gepulvert und in 1 Liter konz. Salzsäure suspendiert. In die Suspension leitet man unter Umschütteln einen raschen Strom von Chlorgas ein, wobei geringe Erwärmung der Flüssigkeit eintritt. Die Substanz wird sehr rasch gelb, später gelbbraun. Wenn die Flüssigkeit sichtlich mit Chlor übersättigt ist, läßt man das Gemisch locker verschlossen einige Stunden stehen und leitet dann neuerdings Chlor ein. Nach einer weiteren Pause gießt man das Reaktionsgemisch in 200 ccm konz. Zinnchlorürlösung. Hierdurch werden die gefärbten Beimengungen (besonders bei schwachem Erwärmen und Zusatz von etwas Wasser) durch Reduktion rasch entfärbt. Die Substanz wird dann abgesaugt, auf dem Wasserbad getrocknet und aus einem Gemisch von 2 Vol. Toluol und 1 Vol. Alkohol umkristallisiert. Das Produkt ist nahezu reines Tetrachlorbenzidin. Um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, hat man die Chlorierung und weitere Behandlung in der geschilderten Weise zu wiederholen.

Eigenschaften: Die Substanz bildet weiße, verfilzte Nädelchen (aus Alkohol-Toluolgemisch) vom Schmp. 226—227,5°. Sie ist reichlich löslich in heißem Äthylalkohol und in Aceton, fast unlöslich in Methylalkohol, Äther und Ligroin. Beim Versetzen der heißen benzolischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure fällt das Chlorhydrat der Verbindung als rein weißes, undeutlich kristallinisches Pulver aus. Von Wasser wird das Salz vollständig hydrolysiert.

Diphenylin,



o, p'-Diamidobiphenyl

Nach H. Erdmann[2]) wird die mit Schwefelsäure gefällte Mutterlauge von der Benzidindarstellung (s. dort) auf 100 ccm eingedampft, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behandelt,

[1]) Ann. 363 (1908) 334.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

bis kein Anilin mehr übergeht. Der erkaltete Rückstand hinterläßt beim Filtrieren eine halbweiche, ölige Masse, die in verdünnter Schwefelsäure heißt gelöst wird, worauf beim Erkalten Diphenylinsulfat in Nadeln kristallisiert.

Aus dem Sulfat läßt sich die freie Base durch Alkali abscheiden, mit Äther ausschütteln (was durch Emulsionsbildung häufig etwas erschwert wird), und nach dem Verdunsten des Äthers durch Destillieren reinigen. Ausbeute 40—50 g aus 500 g Hydrazobenzol.

Eigenschaften: Lange Nadeln, die bei 45° schmelzen. Siedet unzersetzt bei 363°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Das schwefelsaure Salz der Base ist (im Gegensatz zum Benzidinsulfat) in Wasser leicht löslich.

o-Tolidin,

H_2N — NH_2 ; CH_3 CH_3

p, p′-Diamido-m, m′-dimethyl-biphenyl

Nach H. Erdmann[1]) werden 500 g o-Hydrazotoluol mit 750 ccm roher Salzsäure und 1 Liter Wasser erwärmt, wobei eine noch lebhaftere Reaktion eintritt als bei der Umlagerung des Hydrazobenzols. Die beim Kochen erhaltene Lösung wird filtriert, worauf beim Erkalten das Tolidinchlorhydrat auskristallisiert. Zur Überführung in die freie Base fällt man die Lösung des Salzes mit Natronlauge und reinigt das abgeschiedene o-Tolidin durch Destillation im Vakuum.

Eigenschaften: Perlmutterglänzende Blättchen, die bei 120° schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Äther. Das Sulfat ist schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol. Auch das Chlorhydrat ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

1,2-Naphthylendiamin,

NH_2 ; NH_2

1,2-Naphthylendiamin wird nach Bamberger und Schieffelin[2]) am besten in folgender Weise erhalten:

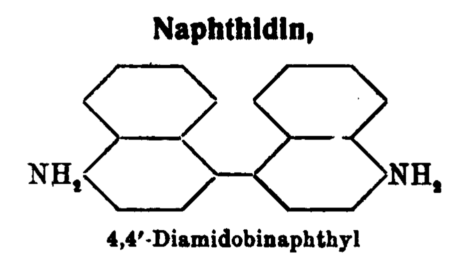
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. 22 (1889) 1376.

Je 10 g Phenylazo-β-naphthylamin werden in 50 ccm Eisessig und 250 ccm Wasser gelöst. Zur kochenden Lösung fügt man so lange Zinkstaub in kleinen Portionen, bis die rote Farbe der Flüssigkeit in Hellgelb umgeschlagen ist.

Die kochende Lösung wird in verdünnte Schwefelsäure filtriert. Hierbei scheidet sich das Sulfat der Base als glänzender weißer Kristallbrei aus, welcher beim Erkalten den ganzen Gefäßinhalt zum Erstarren bringt. Man sammelt die Substanz auf einem Koliertuch, wäscht sie mit schwefelsäurehaltigem Wasser und trägt sie noch feucht in heiße Sodalösung ein. Unter Zusatz von Tierkohle bringt man nun durch Kochen das Sulfat zur vollständigen Lösung und filtriert. Die erkaltende Lösung scheidet die Base in weißen Blättchen ab, welche ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

Eigenschaften: Silberglänzende rhombische Blättchen, welche bei 97° schmelzen und, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sich mit eigentümlichem (an Anilin erinnernden) Geruch verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform; schwerer in heißem Wasser. Färbt sich an feuchter Luft rosa und schließlich braun.

Naphthidin,



4,4'-Diamidobinaphthyl

Nach Reverdin und de la Harpe[1]) verfährt man folgendermaßen:

Man löst 100 g α-Naphthylamin in 560 ccm 88proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,809) und gibt zu der auf ca. 40° abgekühlten Mischung so viel trockenes Eisenhydroxyd (käufliches wasserhaltiges Eisenoxyd), als 55 g Eisenoxyd entspricht. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Eisenoxyd in ein weißliches Pulver von Ferrisulfat verwandelt und das Gemenge ist lichtgrau geworden. Man erhitzt langsam 6—7 Stunden lang auf 75° und dann noch einige Stunden auf 100° unter fortwährendem Umrühren. Nach dem Erkalten gießt man das Reaktionsgemisch in 5 Liter Wasser, läßt über Nacht stehen und filtriert. Auf dem Filter bleibt schwefelsaures Naphthidin neben etwas schwefelsaurem Naphthylamin und Eisensulfat. Der Niederschlag wird mit 2—3 Liter lauwarmem Wasser gewaschen, in 1 Liter Wasser suspendiert und mit 56 g Ätznatron

[1]) Chem.-Ztg. 1892, 1687.

eine Stunde lang unter Ersatz des verdunstenden Wassers gekocht. Man filtriert die ausgeschiedene Base ab, wäscht aus und löst in verdünnter Salzsäure, filtriert und fällt in dem Filtrat durch 120 g Natriumsulfat das schwefelsaure Naphthidin aus. Die aus dem Sulfat durch Ätznatron abgeschiedene Base wird in siedendem Alkohol gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von wenig Wasser ausgefällt.

Die Ausbeute beträgt ca. 60 g Naphthidin.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 198°. Das Sulfat ist fast unlöslich in Wasser; auch die anderen Salze sind wenig löslich.

Benzhydrylamin,

$$(C_6H_5)_2 : C<^{H}_{NH_2}$$

C,C-Diphenyl-amidomethan

I. Aus Benzophenonoxim

Man fügt nach Jones und Hurd[1]) eine Suspension von 5 g trokkenem Benzophenonoxim in 50 ccm absolutem Alkohol zu 12 g Natrium, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet. Das Oxim geht rasch in Lösung. Von Zeit zu Zeit wird ein wenig Alkohol zugefügt. Nachdem alles Natrium in Lösung gegangen ist (etwa nach 40 Minuten), wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und zum Rückstand Wasser gefügt. Man neutralisiert nun einen Teil des Alkalis und extrahiert das Benzhydrylamin mittels Äther. Bei Zusatz konz. Salzsäure zur ätherischen Lösung scheiden sich 5,5—6 g Benzhydrylaminchlorhydrat in festem Zustand ab. (Über die Überführung in freies Benzhydrylamin s. unter II.).

II. Aus 5,5-Diphenylhydantoin

Durch Verschmelzen von 5,5-Diphenylhydantoin (s. dort) mit Ätzkali entsteht in guter Ausbeute Diphenylamidomethan. Nach H. Biltz und K. Seydel[2]) wird folgendermaßen verfahren:

Als Apparat zur Darstellung wird ein Fraktionierkolben von etwa 100 ccm Inhalt mit 4—5 cm weitem und 15 cm langem Hals verwendet, dessen Destillierrohr nahe dem oberen Ende des Halses angesetzt ist. Der Hals wird mit Asbestpapier umwickelt und oben mit einem Kork verschlossen, durch den ein mechanisch anzutreibender Rührer und ein Gasableitungsrohr führen.

In diesem Kolben werden 10 g Diphenylhydantoin, 100 g zerkleiner-

[1]) J. Am. Chem. Soc. 43 (1921) 2438.

[2]) Ber. 44 (1911) 411.

tes Kaliumhydroxyd und 2 ccm Wasser durch ein Ölbad zunächst auf etwa 230° angewärmt, wobei zwei flüssige Schichten entstehen. Diese werden nunmehr durch den Rührer innig gemischt. Während die Temperatur langsam bis auf 300° gesteigert wird, destillieren Wasser und die Base über. Ihr Übergehen wird durch einen Strom kohlendioxydfreier Luft, der durch den Apparat geleitet wird, erleichtert. Das Destillat kondensiert sich in einem vorgelegten, mit Wasser gekühlten Kölbchen. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Spaltung beendet und die Hauptmenge überdestilliert. Man bricht nun den Versuch ab, löst nach dem Erkalten den Rückstand mit Wasser und äthert aus. Beim Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit wenig salzsäurehaltigem Wasser geht die — nicht beträchtliche Menge — Base in die wässerige Lösung. Nunmehr wird diese mit der salzsauer gemachten Lösung des Destillates vereinigt und die Mischung auf dem Wasserbad eingedampft. Dabei bleiben ungefähr 8 g salzsaures Benzhydrylamin fast rein zurück. Durch Umkristallisieren aus Wasser wird das Salz gereinigt. Schmp. 280° (am kurzen Thermometer).

Bei der Darstellung der freien Base muß Kohlendioxyd sorgfältig ferngehalten werden, da die wasserhelle Substanz sonst sofort trüb wird. Man gewinnt die Base durch Ausäthern einer stark alkalisch gemachten Lösung des salzsauren Salzes, Trocknen der Ätherschicht mit festem Kaliumhydroxyd und Abdestillieren des Äthers.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 303—304° (korr.). Reagiert stark alkalisch. Zieht begierig Kohlensäure an.

Benzophenonimin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C{=}NH$$

Nach F. J. Moore[1]) läßt sich Benzophenonimin leicht erhalten durch Einwirken von Ammoniak auf Diphenyldibrommethan. Dabei entsteht nach

$$(C_6H_5)_2CBr_2 + 2\,NH_3 = (C_6H_5)_2C{:}NH \cdot HBr + NH_4Br$$

in erster Phase das Hydrobromid der Base, welches durch weitere Einwirkung von Ammoniak in die Base übergeführt wird. Es empfiehlt sich aber, zunächst das Hydrobromid zu isolieren und zu reinigen, und dann erst die freie Base darzustellen.

Man leitet in eine Chloroformlösung von Diphenyldibrommethan gasförmiges Ammoniak, bis die Menge des ausgeschiedenen Bromammoniums der obigen Gleichung entspricht. Filtriert man nun vom Bromammonium ab und dampft die Flüssigkeit ein, so scheidet sich das Hydrobromid des Benzophenonimins als gelblichweißer Niederschlag aus. Durch Umkristal-

[1]) Ber. 43 (1910) 564.

lisieren aus Eisessig erhält man das Salz in sehr schönen, weißen Nadeln; doch muß der angewandte Eisessig völlig wasserfrei sein, weil sonst das Salz hydrolysiert wird zu Benzophenon und Bromammonium.

Das gereinigte Salz wird nun nach der Methode von Hantzsch [1]) in die Base verwandelt, indem man es wieder in Chloroform löst und in die Lösung trockenes Ammoniak einleitet. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Bromammonium hinterläßt beim Eindampfen im Vakuum das Imin als farbloses, nicht erstarrendes Öl.

Eigenschaften: Farbloses Öl, welches durch Wasser rasch in Ammoniak und Benzophenon gespalten wird.

9-Iminofluoren,

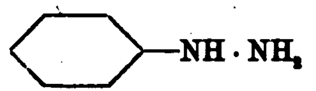
C=NH

Iminofluoren wird nach A. Kliegl [2]) durch Reduktion von Fluorenonoxim nach folgender Methode erhalten: Man erwärmt 10 g feingepulvertes Oxim mit 20 g Zinnchlorür und 100 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in einem langhalsigen Rundkolben etwa eine Stunde lang. Geringe Mengen unveränderten Oxims und durch Zersetzung entstandenes Fluorenon werden durch Ausziehen mit warmem Eisessig entfernt. Ausbeute 15 g. Die freie Base erhält man durch Verreiben des Chlorostannats mit kalter Natronlauge. Will man völlig reine Substanz erhalten, so genügt es indessen nicht, dies Produkt mehrmals umzukristallisieren; vielmehr ist die Überführung in das sehr schwer lösliche Pikrat nötig, das man am besten durch Vereinigung einer kalt bereiteten Lösung der Base in Aceton (1 : 10) mit einer solchen von Pikrinsäure (1 : 10) gewinnt. Man erhält dann sofort eine Ausscheidung stark glänzender, orange gefärbter, schuppiger, gut filtrierbarer Nädelchen, die $^1/_2$ Mol. Aceton als Kristallflüssigkeit enthalten. Aus dem Pikrat wird die Base gewonnen durch Zerlegung mit Ammoniak; man wäscht gründlich mit kaltem Wasser aus und kristallisiert aus Ligroin (Sdp. 100—140°) oder dem Gemenge von 2 Teilen Alkohol und 3 Teilen Benzin (Sdp. 50—80°) um.

Eigenschaften: Blaßstrohgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 124°. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in Ammoniak und Fluorenon; besonders leicht tritt die Hydrolyse in schwach saurer Lösung ein. In Säuren löst sich die helle Base unter intensiver Farbvertiefung (eigelb) auf.

[1]) Ber. 24 (1891) 3516.
[2]) Ber. 43 (1910) 2494.

Phenylhydrazin,



I. Darstellung nach der Sulfitmethode

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

260 ccm 40proz. Natriumbisulfitlösung werden mit 200 ccm einer 25proz. Natronlauge (spez. Gew. 1,25) neutralisiert und nach dem Wiedererkalten durch Einwerfen von $^1/_2$ kg fein zerstoßenem Eis auf 0° abgekühlt. Dann stellt man eine Diazobenzolchloridlösung her, indem man in eine mit Eis abgekühlte Lösung von 100 ccm Anilin in 210 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 400 ccm Wasser eine Lösung von 75 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser einfließen läßt. Diese Diazobenzolchloridlösung wird sofort unter Umrühren in die Natriumsulfitlösung eingetragen. Ohne die nun beginnende, meist von Gasentwicklung begleitete Abscheidung des diazobenzolsulfonsauren Natriums abzuwarten, setzt man unter Umrühren allmählich 100 g Zinkstaub zu, wobei sich die Flüssigkeit wieder heller färbt. Schließlich erwärmt man auf einem Gasofen gelinde und läßt dabei so lange 50proz. Essigsäure (etwa 140 ccm) zutropfen, bis die Lösung vollkommen entfärbt und wasserhell geworden ist. Dann kocht man auf, trennt von dem überschüssigen Zinkstaub durch ein Faltenfilter, engt etwas ein und versetzt die heiße Lösung mit $^1/_3$ ihres Volumens stark rauchender Salzsäure. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einer schwach braun gefärbten Kristallmasse von salzsaurem Phenylhydrazin, das nach dem Erkalten von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen befreit wird. Durch Eindampfen der salzsauren Mutterlauge auf ein kleines Volumen erhält man noch eine zweite Kristallisation, welche mit der ersten vereinigt wird.

Zur Isolierung der freien Base versetzt man das noch feuchte Salz in einem Kolben mit 250 ccm 25proz. Natronlauge und erhitzt auf dem Wasserbad, bis sich die freie Base ölig abscheidet. Man läßt das abgeschiedene Chlornatrium absitzen und trennt das rötlichbraun gefärbte Öl von der unteren alkalisch wässerigen Schicht im Scheidetrichter. Die Base wird mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat sorgfältig getrocknet, von dem Salz abgegossen und über freier Flamme destilliert. Das Quecksilber steigt rasch auf 200°; der bis 240° übergehende Anteil besteht hauptsächlich aus Phenylhydrazin. Das vom Destillat absorbierte Ammoniak, durch partielle Zersetzung des Phenylhydrazins entstanden, entfernt man durch Aufbewahren der Base über Schwefelsäure im Vakuum. Die erneute Destillation liefert dann ein zwischen 225° und 240° siedendes Produkt, welches

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

durch starkes Abkühlen und Abgießen des flüssig gebliebenen Anteils von den ausgeschiedenen Kristallen noch weiter gereinigt werden kann.

100 g Anilin geben durchschnittlich 75—80 g Phenylhydrazin.

Der Reaktionsverlauf bei der Darstellung läßt sich folgendermaßen wiedergeben:

$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + NaNO_2 + HCl = C_6H_5N_2Cl + NaCl + 2H_2O$$

$$C_6H_5 \cdot N_2Cl + Na_2SO_3 = C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3Na + NaCl$$

Diazobenzolsulfonsaures Natrium

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot SO_3Na + 2H = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na$$

Phenylhydrazinsulfonsaures Natrium

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3Na + HCl + H_2O = C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + NaHSO_4$$

II. Darstellung mittels Zinnchlorür

In bequemer Weise läßt sich Phenylhydrazin durch Reduktion von Benzoldiazoniumchlorid nach einer Methode von V. Meyer und Lecco[1]) erhalten:

Man fügt zu 100 g konz. Salzsäure unter Umrühren 10 g Anilin, kühlt den dadurch entstandenen Brei von Anilinchlorhydrat von außen mit Eis und läßt dazu langsam soviel von einer Lösung von 10 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser unter stetem Umrühren hinzufließen, bis in einer mit Wasser verdünnten Probe durch Jodkaliumstärkepapier freie salpetrige Säure nachzuweisen ist. Man versetzt nun die Lösung unter Umrühren mit einer durch Eis abgekühlten Lösung von 60 g Zinnchlorür in 50 ccm konz. Salzsäure und saugt nach einstündigem Stehen das jetzt reichlich abgeschiedene Phenylhydrazinchlorhydrat ab, zersetzt es darauf mit überschüssiger Natronlauge und nimmt das freie Phenylhydrazin mit Äther auf. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittels Kaliumkarbonat verdampft man den Äther und destilliert das Phenylhydrazin im Vakuum.

Eigenschaften: Reines Phenylhydrazin bildet monokline Kristalle, welche bei ca. 23° schmelzen. Im Vakuum destilliert es unzersetzt, unter 750 mm Druck bei 243° unter geringer Zersetzung. An der Luft färbt es sich durch Oxydation bald rot bis dunkelbraun. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in starker Natronlauge. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es verbindet sich mit 1 Mol. einbasischer Säure zu Salzen.

Prüfung

Auf Anilin: 2 g Phenylhydrazin sollen sich in 20 ccm 5proz. Essigsäure zu einer klaren Flüssigkeit auflösen.

[1]) Ber. 16 (1883) 2976; s. V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch d. org Chemie, II, 1, S. 305. Leipzig 1902.

p-Nitrophenylhydrazin,

$$O_2N-C_6H_4-NH \cdot NH_2$$

Nach Bamberger und Kraus [1]) gestaltet sich die Darstellung von p-Nitrophenylhydrazin folgendermaßen:

10 g p-Nitranilin werden mit Wasser befeuchtet, mit 21 g Salzsäure (37proz.) und etwas Eis versetzt und mit 6 g Natriumnitrit (in 10 ccm Wasser) diazotiert. Die (falls nötig) filtrierte Lösung wird, nachdem sie mittels gesättigter Sodalösung abgestumpft und auf 100 ccm verdünnt ist, langsam und unter Rühren in 50 ccm auf 0° abgekühlte 40proz. Bisulfitlösung, zu welcher 10 g festes Kaliumkarbonat hinzugefügt sind, eingegossen. Die Flüssigkeit ist alsbald in einen Kristallbrei des Salzes $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NSO_3K \cdot NHSO_3K$ verwandelt. Es wird auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, filterfeucht in einer Schale mit einem Gemisch von 40 ccm Salzsäure (37proz.) und 40 ccm Wasser übergossen und etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge von Chlorkalium und salzsaurem Nitrophenylhydrazin wird abgesaugt und in konz. wässeriger Lösung zuerst unter Kühlung mit gesättigter Sodalösung, zum Schluß mit Natriumacetat versetzt; die alsdann ausgeschiedene Hydrazinbase ist ohne weiteres rein.

Eigenschaften: p-Nitrophenylhydrazin, das oft zur Abscheidung und zum Nachweis von Aldehyden und Ketonen den Vorzug vor dem einfachen Phenylhydrazin verdient, bildet orangerote Blättchen und Nadeln (aus siedendem Alkohol) vom Schmp. 157°.

Acetaldehyd-phenylhydrazon,

$$C_6H_5-NH-N=CH \cdot CH_3$$

Äthylidenphenylhydrazin

Nach E. Fischer [2]) wird die Verbindung dargestellt, indem man zu einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin unter Abkühlen etwas mehr als die berechnete Menge Acetaldehyd (frisch destilliert) zugibt, das durch die Reaktion entstandene Wasser mit Kaliumkarbonat entfernt und die filtrierte Lösung eindampft. Den Rückstand destilliert man unter vermindertem Druck. Das Destillat erstarrt sehr bald zu einer nahezu farb-

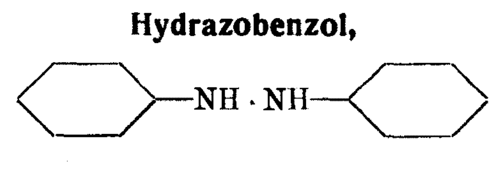
[1]) Ber. **29** (1896) 1834.

[2]) Ann. **236** (1886) 137 Anm.

losen Kristallmasse; es muß in luftdicht schließenden Gefäßen aufbewahrt werden.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen. Schmp. 63—65° (aus verdünntem Alkohol), gegen 80° (aus Ligroin). Sdp. 140—150° bei 20 bis 30 mm Druck. Löslich in ca. 6 Teilen siedendem Ligroin.

Hydrazobenzol,



I. Aus Nitrobenzol

Die Darstellung von Hydrazobenzol aus Nitrobenzol gelingt mit guter Ausbeute nach der folgenden Vorschrift von H. Erdmann [1]):

2 kg Nitrobenzol, 6 Liter Natronlauge von 40° Bé (spez. Gew. 1,38), 2 Liter Wasser und 1 Liter Alkohol werden in einen mit seitlichem Tubus versehenen, mit einem Deckel verschließbaren Tonzylinder gebracht. Zum Durchmischen dient eine an langem Stiel befestigte, mehrfach durchlöcherte Scheibe von Holz oder Eisen. Dieselbe paßt in den Tonzylinder hinein, ihr Stiel führt durch ein im Deckel befindliches Loch nach außen, so daß der Apparat eine gewisse Ähnlichkeit mit einem Butterfasse besitzt [2]). Der erwähnte Tubus wird mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden.

In den wie beschrieben beschickten Apparat werden unter Lüften des Deckels bzw. durch einen im Deckel befindlichen Tubus allmählich 3,4 kg Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen. Durch Auf- und Niederbewegen des Rührers sorgt man für gute Durchmischung der Substanzen. Bald erwärmt sich bei fortgesetztem Eintragen die Masse und es beginnt eine lebhafte Reaktion, was zur Folge hat, daß nitrobenzolhaltiger Alkohol abdestilliert. Das Destillat wird wiederholt zurückgegeben und der Zusatz von Zinkstaub so geregelt, daß die Reaktion im Gange bleibt, ohne doch so heftig zu werden, daß etwa ein Überschäumen der Masse stattfinden könnte. Die Wärmeentwicklung ist bei dieser Reaktion sehr stark und kann bei großen Posten sogar zu Explosionen Anlaß geben, wenn der Zinkstaub unvorsichtig zugesetzt wird und die Durchmischung der

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) An Stelle des beschriebenen Apparates aus Ton kann natürlich für die Reduktion kleinerer Mengen Nitrobenzol ebensowohl ein großer Glaskolben dienen, durch dessen Stopfen ein Rohrstutzen geführt ist; letzterer wird durch Gummischlauch mit einem Rückflußkühler verbunden, so daß der Kolben nach Belieben geschüttelt werden kann. $^1/_4$—$^1/_2$ kg Nitrobenzol läßt sich auf diese Weise in einem Kolben von 3—5 Liter Inhalt gut reduzieren. Andauerndes kräftiges Schütteln ist für einen guten Verlauf wesentlich.

Substanzen keine genügende ist. — Nach $2^1/_2$ Stunden ist die Reduktion beendet; man läßt (über Nacht) erkalten, verdünnt die breiförmige Masse mit Wasser und isoliert das Hydrazobenzol am besten durch ein feines Sieb, welches den Zinkoxydschlamm durchläßt, während die gröberen Kristallmassen des Hydrabenzols zurückbleiben. Das durch Zinkschlamm noch verunreinigte Produkt wird unter guter Kühlung durch Zugabe von Eisstücken mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt und gut ausgewaschen.

In dieser Form ist das Hydrazobenzol zu mancher Verarbeitung, z. B. auf Benzidin, geeignet. Um ganz reines Hydrazobenzol darzustellen, kocht man das Produkt mit Alkohol und läßt das Filtrat nach Zusatz von einigen Tropfen farblosen Schwefelammoniums in gut verschlossenem Gefäße kristallisieren.

Die Ausbeute beträgt 1150—1200 g Hydrazobenzol statt 1496 g, also 77—80% der Theorie. Aus den salzsauren Waschwässern läßt sich nach dem Eindampfen durch Fällen mit Schwefelsäure etwas Benzidin gewinnen. Daneben entstehen bei gutem Reduktionsverlauf nur 2—4% Anilin, während 12—14% vom angewandten Nitrobenzol in Anilin umgewandelt werden, wenn man den Zusatz des Alkohols fortläßt.

Die oben empfohlene mechanische Entfernung des Zinkschlammes hat gegenüber der direkten Behandlung mit Säure den Vorteil, daß sie einer zur Benzidinumlagerung führenden zu großen Erwärmung beim nachherigen Ansäuern vorbeugt.

II. Aus Azobenzol

Azobenzol läßt sich nach folgender Methode von Alexejew[1]) leicht in Hydrazobenzol überführen: Man löst 10 g Azobenzol in 100 g Alkohol und versetzt mit einer Lösung von 4 g Ätznatron in 6 g Wasser. Dieses Gemisch erhitzt man am Rückflußkühler zum Sieden und trägt allmählich Zinkstaub (etwa 15 g) bis zur Entfärbung ein, filtriert dann die heiße farblose Lösung, versetzt sie noch heiß mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung und läßt das Hydrazobenzol auskristallisieren. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Tafeln vom Schmp. 131°. 100 Teile einer bei 16° gesättigten Lösung in absolutem Alkohol enthalten 5 Teile Hydrazobenzol. In Wasser ist es sehr schwer löslich. Beim Destillieren der Substanz zerfällt dieselbe in Azobenzol und Anilin. An der Luft färben sich die Kristalle (infolge Oxydation zu Azobenzol) gelbrot. Auch in alkoholischer Lösung entsteht dieses Oxydationsprodukt (besonders rasch durch Einwirkung von Halogen oder salpetriger Säure).

[1]) Zeitschr. Chem. 1867, 34; 1868, 497.

o-Hydrazotoluol,

$$\underset{CH_3}{\bigcirc}-NH-NH-\underset{CH_3}{\bigcirc}$$

Nach H. Erdmann[1]) werden 2230 g reines o-Nitrotoluol mit 6 Liter Natronlauge vom spez. Gew. 1,375, 2 Liter Wasser und 1 Liter Alkohol in den bei Hydrazobenzol (s. dort) beschriebenen Apparat gebracht und allmählich mit 3,4 kg Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Der Gang der Reduktion ist genau derselbe wie bei der Darstellung von Hydrazobenzol (s. oben), ebenso die Isolierung des Reduktionsproduktes.

Eigenschaften: Gut ausgebildete, farblose Kristalle, die bei 161° unter Rotfärbung schmelzen. In trockenem Zustand bei Luftabschluß beständig; oxydiert sich rasch an der Luft zu Azotoluol.

as-Diphenylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N-N<\!\!\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$$

Das asymmetrische Diphenylhydrazin wird nach folgender Vorschrift von E. Fischer[2]) erhalten:

50 g Diphenylnitrosamin (s. dort) werden in 250 ccm Alkohol gelöst. Zu der Lösung fügt man 75 g Zinkstaub und setzt allmählich aus einem Tropftrichter Eisessig in kleinen Portionen zu. Die hierbei alsbald eintretende bedeutende Temperaturerhöhung ist durch gute Kühlung des Gefäßes und fortwährendes Umschütteln möglichst zu mäßigen. Die Reaktion ist beendet, wenn auf erneuten Zusatz von Eisessig keine merkbare Erwärmung mehr stattfindet und eine abfiltrierte kleine Probe auf Zusatz von konz. Salzsäure nicht mehr die dem Nitrosamin eigentümliche grünblaue Farbreaktion zeigt. Die heiß vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung wird auf $^1/_4$ ihres Vol. eingedampft, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit einem großen Überschuß von rauchender Salzsäure unter Abkühlung und Umrühren versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das in konz. Salzsäure schwer lösliche Chlorhydrat der Base zum größten Teil in feinen, blaugefärbten Nadeln ab. Das Salz ist durch nicht unbeträchtliche Mengen Diphenylamin verunreinigt; dieses entfernt man durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus heißer, sehr verdünnter Salzsäure, wobei es größtenteils als Öl zurückbleibt und abfiltriert werden kann. Aus dem Filtrat wird das Hydrazinsalz durch konz. Salzsäure wieder aus-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ann. 190 (1878) 175.

gefällt; durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhält man leicht ein diphenylaminfreies Präparat. Zuletzt kristallisiert man noch einmal aus heißem Alkohol um und gewinnt so das Chlorhydrat in farblosen feinen Nadeln. Durch Zersetzung desselben mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther erhält man nach dem Abdunsten die freie Base als schwach gelblich gefärbtes Öl. Dasselbe wird durch Destillation im Vakuum noch gereinigt[1]), wobei es unter 40—50 mm Druck gegen 220° übergeht. Es erstarrt dann bald in der Vorlage und kann aus Ligroin umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Farblose Tafeln vom Schmp. 34,5°. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Äther und Alkohol, sehr wenig in Wasser. In konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe löslich.

Triphenylhydrazin,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N - N < \begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Nach Wieland und Roseeu[2]) werden 6,2 g Magnesium in 40 g Brombenzol und 200 g absolutem Äther unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung zu starker Diphenylbildung gelöst. Dazu läßt man bei — 15° eine gesättigte Ätherlösung von 10 g Diphenylnitrosamin unter kräftigem Umschütteln langsam zutropfen. Blaugrauer Niederschlag, der mit roter Farbe in Lösung geht. Nach Stehen über Nacht wird mit wenig Eis zersetzt, Magnesiumhydroxyd mit 20 ccm Eisessig in Lösung gebracht, die Ätherlösung mit Bikarbonat durchgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet und in offener Schale an der Luft zur langsamen Verdunstung gebracht. Der schmierige Rückstand wird nun mehrfach mit kaltem Gasolin digeriert; die verdunsteten Gasolinauszüge hinterlassen das kristallisierte Gemisch von Biphenyl und Triphenylhydrazin. Durch Digerieren mit Äther-Gasolin (1 : 1) wird der Kohlenwasserstoff herausgelöst; das Hydrazin wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 142°. Triphenylhydrazin ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Es zeigt keine basischen Eigenschaften, ist aber gegen Säuren sehr empfindlich. In konz. Schwefelsäure löst es sich gelb; Eisessig löst ebenfalls zunächst gelb, beim Erwärmen schlägt die Farbe in grün und schließlich in violettrot um, während die Lösung beim Kochen fast farblos wird.

---

[1]) R. Stahel, Ann. 258 (1890) 243.

[2]) Ber. 48 (1915) 1121; s. auch Busch und Hobein, 40 (1907) 2100.

Tetraphenylhydrazin,

$$(C_6H_5)_2N-N(C_6H_5)_2$$

Tetraphenylhydrazin läßt sich nach einer der folgenden Methoden von Wieland und Gambarjan[1]) erhalten:

1. Man schüttelt die Lösung von 15 g Diphenylamin in 500 ccm trockenem Benzol zwei Tage lang mit 20 g Bleidioxyd. Die filtrierte, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit wird im Vakuum bei 30° eingedampft und hinterläßt eine rotbraune, schmierige, nach Isonitril riechende Masse. Mit Ätheralkohol digeriert wird sie bald kristallinisch und durch einmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol ziemlich rein. Analysenrein erhält man die Substanz durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol.

2. Zu einer Lösung von 20 g Diphenylamin in reinem Aceton wird unter Eiskühlung tropfenweise die berechnete Menge 3proz. Permanganatlösung in Aceton ($^1/_3$ Mol.) zugegeben; die Farbe bleibt bestehen, wenn alles zugefügt ist. Man filtriert vom Braunstein ab und dampft das Aceton, zuletzt im Vakuum, bis auf einen kleinen Rückstand ein. Hierauf versetzt man mit Alkohol und erhält das zuerst ölig ausfallende, grünlich gefärbte Tetraphenylhydrazin nach einigem Stehen in kristallinischer Form. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Produkt rein.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die unter Zersetzung bei 147° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in heißem Alkohol. Konz. Schwefelsäure ruft im ersten Moment eine violette Färbung hervor, die sofort tiefblau wird; wässerige Salzsäure färbt ebenfalls intensiv blau, während die Lösung in Eisessig bei kurzem Erwärmen erst grün, dann rotviolett wird.

Benzalazin,

$$C_6H_5-CH=N-N=CH-C_6H_5$$

Benzalazin bildet sich schon in den allerverdünntesten sauren und alkalischen Lösungen von Hydrazin beim Schütteln mit Benzaldehyd[2]).

Man setzt zur Lösung von Hydrazinchlorhydrat (1 Mol.) oder Hydrazinsulfat die berechnete Menge Benzaldehyd (2 Mol.) und schüttelt die Flüssigkeit einige Zeit. Die gebildete flockige Masse wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Lange, glänzende hellgelbe Prismen vom Schmp. 93°. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser;

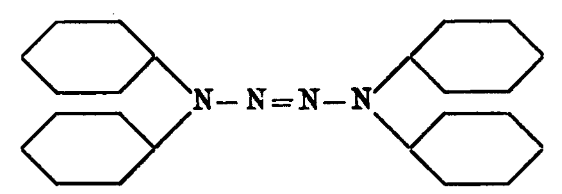
---

1) Ber. 39 (1906) 1500; 40 (1907) 2100.

2) Curtius u. Jay, J. prakt. Chem. (2) 39 (1889) 44.

ziemlich leicht löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren glatt in Benzaldehyd und Hydrazinsalz.

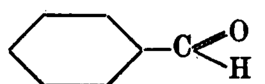
Tetraphenyl-tetrazon,



Man schüttelt nach E. Fischer[1]) öliges as-Diphenylhydrazin (s. dort) mit einer sehr verdünnten, möglichst neutralen und gut gekühlten Lösung von Eisenchlorid; die Flüssigkeit färbt sich bald blauviolett und es entsteht eine feste kristallinische Masse. Sobald die Masse vollständig fest geworden, ist die Reaktion beendet. Man filtriert und wäscht das Rohprodukt zuerst mit Wasser, später wiederholt mit Alkohol; hierbei geht das gleichzeitig gebildete Diphenylamin und der Farbstoff in Lösung, und es bleibt das in Alkohol sehr schwer lösliche Tetrazon als wenig gefärbte Kristallmasse zurück; dieselbe wird zerrieben, nochmals mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht und schließlich aus reinem, warmem Schwefelkohlenstoff mehrmals umkristallisiert.

Eigenschaften: Bei 123° unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzende Kristalle. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Ligroin; ziemlich leicht löslich in warmem Schwefelkohlenstoff.

Benzaldehyd,



Benzaldehyd ist ein Produkt der Großtechnik, dessen Darstellung im Laboratorium nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Farblose, intensiv bittermandelartig riechende Flüssigkeit vom Sdp. 180° und vom spez. Gew. 1,050 bei 15°. In Wasser nur wenig löslich; löst sich selbst in 300 Teilen Wasser noch nicht vollkommen. Oxydiert sich beim Stehen an der Luft ziemlich rasch zu Benzoesäure und wird (rein) deshalb am besten in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt.

---

[1]) Ann. 190 (1878) 182.

o-Chlorbenzaldehyd,

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermaßen:

1100 g rohes o-Chlorbenzalchlorid (s. S. 418) werden mit einer auf Zimmertemperatur erkalteten Mischung von 1190 ccm englischer Schwefelsäure und 2200 g rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt in einen Porzellantopf gebracht, dessen Deckel mit zwei Tuben versehen ist. In dem einen Tubus ist mit Stopfbüchse ein Rührer befestigt, der durch eine Wasserturbine in Bewegung gesetzt wird. Nach wenigen Minuten beginnt das mit der Säure tüchtig durchgepeitschte Chlorid Chlorwasserstoff abzuspalten, den man durch den zweiten Tubus in einen mit etwas Wasser oder Natronlauge beschickten Ballon ableitet. Die Entwicklung wird bald ziemlich kräftig, geht aber dabei völlig regelmäßig von statten. Das Gefäß beschlägt sich von außen mit Wasser, da die Verseifung des Chlorides durch die Säure unter Wärmebindung verläuft. In etwa einer Stunde hat die Temperaturerniedrigung ihr Maximum erreicht und der Chlorwasserstoffstrom läßt dann bereits etwas nach. Man rührt aber noch einige Stunden, bis das Säuregemisch sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmt hat. Nach sechsstündigem tüchtigen Rühren ist die Reaktion beendet; man gießt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und läßt über Nacht absetzen. Der Aldehyd befindet sich in der schwefelsauren Lösung, während sich etwas unverseiftes Chlorid (Chlorbenzylchlorid), sowie Verunreinigungen als dunkles Gerinnsel oder schmale Ölschicht oben absetzen. Von diesen Verunreinigungen trennt man die Aldehydlösung, indem man sie unter gutem Umrühren in dünnem Strahle auf recht fein zerkleinertes Eis laufen läßt. Der ölig abgeschiedene Aldehyd wird im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdampf destilliert. Der von dem Wasser getrennte Aldehyd wird mit Chlorcalcium getrocknet und fraktioniert. Der Aldehyd siedet noch nicht ganz konstant, die direkte Ausbeute an ganz reinem Produkt läßt daher zu wünschen übrig; jedoch läßt sich aus dem Vor- und Nachlauf durch Behandlung mit einer Lösung von saurem schwefligsaurem Natron die schön kristallisierende Aldehydbisulfitverbindung gewinnen, die sich leicht durch Erwärmen mit Sodalösung wieder zersetzen läßt.

Eigenschaften: Farblose, wasserhelle Flüssigkeit von in der Wärme stechendem Geruch. Sdp. 213—214°; spez. Gew. 1,29 bei 8°. Erstarrt im Kältegemisch zu schönen weißen Nadeln, die bei —4,5 bis —3° schmelzen.

[1]) Ann. 272 (1893) 148.

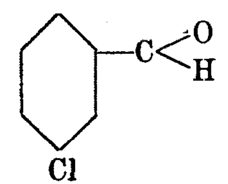
Acetal des o-Chlorbenzaldehyds,

$$\text{(Cl)}C_6H_4-\overset{H}{C}<\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}$$

Nach E r d m a n n und S c h w e c h t e n [1]) werden 5 g o-Chlorbenzaldehyd mit 10 g Essigsäureanhydrid und 3 g geschmolzenem und gepulvertem Natriumacetat 3 Stunden lang gekocht. Das Reaktionsprodukt versetzt man mit heißem Wasser; man reinigt die nach kurzer Zeit abgeschiedenen Kristalle durch Umkristallisieren aus Alkohol oder Chloroform.

E i g e n s c h a f t e n : Feine weiße Nadeln vom Schmp. 205—206°. Spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Sodalösung in o-Chlorbenzaldehyd und Natriumacetat.

m-Chlorbenzaldehyd,



3-Chlorbenzaldehyd

Nach E r d m a n n und S c h w e c h t e n [2]) verfährt man folgendermaßen:

100 g m-Nitrobenzaldehyd (s. S. 523) werden mit einer Lösung von 450 g kristallisiertem Zinnchlorür in 600 g rauchender Salzsäure reduziert. Die Lösung des Aldehyds erfolgt leicht und unter erheblicher Temperaturerhöhung, so daß man gut tut, das Gefäß zu Beginn der Reaktion mit Eiswasser zu kühlen. Dann wird mit wenig Wasser verdünnt und durch Eintragen von Eis die Temperatur auf 0° gebracht. Alsdann läßt man langsam und unter Umrühren eine Lösung von 46 g Natriumnitrit in 180 ccm Wasser einlaufen und gibt die Diazolösung unter Umrühren in eine bereits fertiggestellte, siedende salzsaure Kupferchlorürlösung, die man durch Kochen von 30 g kristallisiertem Kupferchlorid mit 15 g Kupferdrehspänen, 130 ccm roher Salzsäure und 30 ccm Wasser erhalten hat. Am nächsten Tage treibt man den gebildeten m-Chlorbenzaldehyd mit Wasserdampf über, trennt das Öl vom Wasser, trocknet es mit Chlorcalcium und fraktioniert. Das zwischen 210 und 216° übergehende Produkt wird durch Ausfrieren gereinigt.

Die bei tiefer Temperatur nicht kristallisierenden Anteile arbeitet man am besten so auf reinen Aldehyd um, daß man sie in das Metachlor-

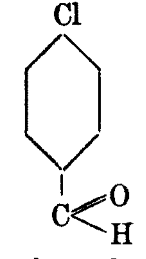
[1]) Ann. **260** (1890) 61.

[2]) Ann. **260** (1890) 59.

benzaldoxim überführt. Dies geschieht dadurch, daß man je 5 g der Substanz mit 3,8 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 40 ccm 10proz. Salzsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Aldoxim in farblosen Kristallen ab; Umkristallisieren aus 96proz. Alkohol. Schmp. des Oxims: 70—71°. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird dieses Oxim glatt in Chlorbenzaldehyd und Hydroxylamin gespalten.

Eigenschaften: Flüssigkeit, die an einem kühlen Ort zu wasserhellen Prismen vom Schmp. 17—18° erstarrt. Sdp. 213—214°.

p-Chlorbenzaldehyd,



4-Chlorbenzaldehyd

Nach H. Erdmann wird folgendermaßen verfahren:

Man verseift p-Chlorbenzalchlorid genau nach dem beim o-Chlorbenzaldehyd angegebenen Verfahren. Auch hier gießt man zum Schluß in einen Scheidetrichter und läßt nach einigem Stehen die schwefelsaure Lösung in dünnem Strahl und unter ständigem Rühren auf Eis laufen, so daß eine etwa unverseift gebliebene, bei richtiger Leitung der Operation immer nur sehr geringe Portion (p-Chlorbenzylchlorid) als ein häufig zu weißen Kristallen erstarrendes Öl im Scheidetrichter zurückbleibt. Der Aldehyd scheidet sich sofort in fester Form ab als ein fast weißes, kristallinisches Gerinnsel. Man saugt ihn auf einem Nutschenfilter ab, verreibt ihn in einer großen Reibschale mit überschüssiger Sodalösung und unterwirft den nochmals abfiltrierten und ausgewaschenen Aldehyd der Destillation, nachdem er zuvor auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale geschmolzen und von dem obenaufschwimmenden Wasser möglichst befreit ist. Die Destillation wird zweckmäßig in einer beschlagenen Retorte mit eingesenktem Thermometer ausgeführt und liefert direkt ein blendend weißes, schön kristallisierendes Destillat von reinem p-Chlorbenzaldehyd.

Mitunter, wenn die Chlorierung des p-Chlortoluols zu weit getrieben war, hinterbleibt in der Retorte ein nicht unbeträchtlicher hochsiedender Rückstand, der aus dem p-Chlorbenzoat des p-Chlorbenzaldehyds

$ClC_6H_4CH{<}\begin{matrix}OCOC_6H_4Cl\\OCOC_6H_4Cl\end{matrix}$ besteht und durch Kochen mit starker Natron-

lauge aufgeschlossen werden kann, wobei man noch weiteren Chlorbenzaldehyd enthält.

Die alkalischen Laugen können zur Darstellung der p-Chlorbenzoesäure dienen.

Eigenschaften: Schöne weiße Platten von benzaldehydartigem Geruch, die bei 47,5° schmelzen. Sdp. 213—214°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Die Dämpfe greifen Augen und Schleimhäute heftig an.

2,4-Dichlorbenzaldehyd,

Die Darstellung von 2,4-Dichlorbenzalchlorid durch Chlorieren von 2,4-Dichlortoluol bietet nach H. Erdmann keine Schwierigkeit; nur muß man genau alle Vorsichtsmaßregeln befolgen, wie sie bei der Chlorierung des o-Chlortoluols angegeben sind.

Man behandelt in einem Kolben von 1 Liter Inhalt bei hellem Tageslicht 500 g trockenes 2,4-Dichlortoluol, dem man 15 g Phosphorpentachlorid zugesetzt hat, mit einem absolut trockenen kräftigen Chlorstrom, den man in einer möglichst feinen Verteilung (Kugel mit vielen feinen Öffnungen) einleitet, bis das Gewicht des Kolbens um ca. 225 g zugenommen hat, was dem Eintritt von 2 Atomen Chlor entspricht. Wenn eine Probe des Reaktionsproduktes beim Fraktionieren größtenteils zwischen 254 und 264° übergeht, gießt man das entstandene 2,4-Dichlorbenzalchlorid in einen mit Rührwerk versehenen Porzellantopf, wie er bei der Darstellung von o-Chlorbenzaldehyd beschrieben ist, fügt das vierfache Gewicht eines Gemisches gleicher Teile rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und gewöhnlicher konz. Schwefelsäure hinzu, rührt kräftig durch und erwärmt durch Einstellen in warmes Wasser, bis die Salzsäureentwicklung beginnt. Die Reaktion vollendet sich bei 40—50°. Sollte auf der Säure eine aus unzersetztem Chlorid bestehende Schicht schwimmen, so trennt man die Säure davon im Scheidetrichter. Man läßt die Säurelösung in einem möglichst dünnen Strahle und unter stetem Umrühren auf Eis fließen, wobei sich der Aldehyd als weiße Kristallmasse abscheidet. Dieselbe wird koliert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann behufs Entfernung der als Nebenprodukt entstandenen substituierten Benzoesäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zusammengerieben.

Der abgesaugte und ausgewaschene, dann durch Schmelzen vom an-

haftenden Wasser befreite Aldehyd wird der Destillation unterworfen. Die Ausbeute beträgt etwas über 100 g Aldehyd aus 200 g Dichlorbenzalchlorid.

In Ermangelung eines Rührwerkes kann man die Verseifung des 2,4-Diehlorbenzalohlorids auch in einem großen, mit Steigrohr versehenen Kolben vornehmen, den man kräftig umschüttelt. Da sich die höher chlorierten Benzalchloride schwerer verseifen lassen als die monosubstituierten, so muß zum Schluß etwas erwärmt werden.

Eigenschaften: Schneeweiße Prismen vom Schmp. 70—71°, die den charakteristischen Geruch des Benzaldehyds besitzen. Sdp. 231 bis 245°.

3,4-Dichlorbenzaldehyd,

Cl Cl —C(=O)H

Man chloriert nach H. Erdmann 1 kg 3,4-Dichlortoluol nach Zusatz von 31 g Phosphorpentoxyd in der beim 2,4-Dichlorbenzaldehyd beschriebenen Weise, bis das Gewicht des Kolbens um ca. 430 g zugenommen hat.

Das entstandene 3,4-Dichlorbenzalchlorid bildet eine bei 255 bis 260° siedende Flüssigkeit. Zur Verseifung behandelt man davon 1 kg mit 4 kg einer Mischung von gleichen Teilen rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt und gewöhnlicher konz. Schwefelsäure in den bei o-Chlorbenzaldehyd beschriebenen Apparaten. Die Salzsäureentwicklung beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich bei 30—40°.

Die Reindarstellung des Aldehyds erfolgt genau wie beim 2,4-Dichlorbenzaldehyd.

Ausbeute aus 398 g rohem Dichlorbenzalchlorid ca. 200 g Dichlorbenzaldehyd.

Eigenschaften: Weiße Kristalle vom Schmp. 43—44°. Sdp. 247—248°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Besitzt angenehmen Bittermandelölgeruch.

2,5-Dichlorbenzaldehyd,

Cl —C(=O)H Cl

Nach H. Erdmann[1]) kocht man 45 g kristallisiertes Kupferchlorid mit 25 g Kupferdrehspänen und einem Gemisch von 200 ccm roher

[1]) Ann. 272 (1893) 154.

Salzsäure mit 40 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkelschwarzgrünen Lösung. Gleichzeitig erwärmt man in einem Kolben eine Mischung von 30 g 5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd mit 110 g kristallisiertem Zinnchlorür und 150 ccm 25proz. Salzsäure gelinde auf dem Wasserbade. Es erfolgt plötzlich die Reduktion und man kühlt ab, um die Einwirkung zu mäßigen. Schließlich erwärmt man wieder auf dem Wasserbade, um die Reduktion zu vollenden. Die erkaltete Lösung des 5-Amido-2-chlorbenzaldehyds bringt man mit 50 ccm Salzsäure und 250 ccm Wasser in eine Schale, kühlt gut durch direktes Einwerfen von Eis und läßt unter kräftigem Umrühren 240 ccm 5proz. Natriumnitritlösung einlaufen. Diese Diazolösung läßt man ohne Verzug in die oben besprochene Kupferchlorürlösung einlaufen, wobei sich eine chamoisfarbene Diazoniumsalz-Kupferchlorid-Doppelverbindung abscheidet. Danach erwärmt man auf dem Wasserbade; wenn die Temperatur 40—50° erreicht hat, beginnt Stickstoffentwicklung und sofort tritt der charakteristische, bittermandelartige Geruch nach Dichlorbenzaldehyd auf. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht der 2,5-Dichlorbenzaldehyd in farblosen Öltröpfchen über, die schon im Kühlrohr zu weißen Kristallen erstarren. Die Verbindung ist bereits rein und ändert ihren Schmelzpunkt beim Umkristallisieren nicht mehr.

Eigenschaften: Weiße Nadeln (aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin) vom Schmp. 58—58,5°. Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Eisessig, Chloroform, Benzol, Ligroin, Äther und Alkohol.

o-Nitrobenzaldehyd,

$$C_6H_4\begin{cases}-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}\\ -NO_2\end{cases}$$

2-Nitrobenzaldehyd

o-Nitrobenzaldehyd läßt sich nach folgender Methode von Einhorn und Geigy[1]) darstellen:

Man suspendiert in einem Kolben 50 g technische o-Nitrozimtsäure in $2^1/_2$ Liter Wasser, neutralisiert mit einer Lösung von 40 g kristallisierter Soda in 200 ccm Wasser und filtriert die Lösung in eine Stöpselflasche von ca. 6 Liter Inhalt, um die der rohen Nitrozimtsäure anhängenden Verunreinigungen zu entfernen. Zu der klaren Flüssigkeit setzt man 1 Liter Benzol. Durch Eintragen von Eis kühlt man den Flascheninhalt ab und sorgt dafür, daß während des Verlaufes der Oxydation, die von Wärmeentwicklung begleitet ist, stets noch Eis in der Flasche vorhanden

[1]) Ber. 17 (1884) 121.

bleibt. Nun setzt man allmählich und in kleinen Portionen 1225 ccm einer kalt gesättigten 6proz. Kaliumpermanganatlösung zu und schüttelt jedesmal gut durch. Sobald die Permanganatlösung vollständig eingetragen ist, fügt man, um das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat zu entfernen, eine warme Lösung von 150 g Natriumsulfit in 100 ccm Wasser hinzu, bläst, um die Flüssigkeit gut durchzumischen, mittels eines Gebläses Luft ein und setzt dann so lange Salzsäure zu, bis sämtliches Mangandioxyd in Lösung gegangen ist. Die untere wässerige, bräunlich gefärbte Schicht, die stark sauer sein muß, wird nun mittels eines Hebers von der obenschwimmenden Benzolschicht getrennt und letztere filtriert, um etwas unangegriffene o-Nitrozimtsäure und etwas o-Nitrobenzoesäure zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt ein braun gefärbter flüssiger Rückstand, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt und aus o-Nitrobenzaldehyd besteht. Man preßt ihn auf Ton von geringen Mengen anhaftender Mutterlauge ab.

Ausbeute 19—22 g.

Eigenschaften: Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser), die bei 45—46° schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in kaltem Wasser lösen. Leicht flüchtig mit Wasserdampf.

m-Nitrobenzaldehyd,

$-C\langle^{O}_{H}$

NO_2

3-Nitrobenzaldehyd

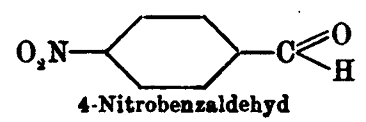
Die Darstellung von m-Nitrobenzaldehyd kann nach folgender Vorschrift von H. Erdmann geschehen:

In einem gut glasierten Topfe aus Steingut mischt man 2 Liter konz. Schwefelsäure mit 170 ccm roter rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,475) und kühlt die Mischung durch Einstellen in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf 0° ab. Man läßt in die durch einen Porzellanquirl, der durch eine Turbine getrieben wird, gut durchgerührte Flüssigkeit 500 g käuflichen Benzaldehyd aus einem Hahntrichter in dem Tempo einlaufen, daß die Temperatur des Gemisches auf höchstens + 5° steigt. Sobald alles Bittermandelöl eingetragen ist, gießt man die saure Flüssigkeit in einen großen Kolben und erwärmt langsam im Wasserbade auf 40°, läßt dann wieder erkalten und gießt den Kolbeninhalt in dünnem Strahl und unter heftigem Umrühren auf fein zerstoßenes Eis. Den ausgefallenen Nitroaldehyd wäscht man auf dem Koliertuch gut aus, preßt

ab, trocknet und kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin um. Man erhält ca. 550 g Rohprodukt und 475 g reinen Metanitrobenzaldehyd.

Eigenschaften: Dünne hellgelbe Nadeln, welche bei 58° schmelzen, sich wenig in kaltem, leichter dagegen in siedendem Wasser lösen und auch in Alkohol und in Äther reichlich löslich sind.

p-Nitrobenzaldehyd,



4-Nitrobenzaldehyd

1. Nach Basler[1]) löst man 103,5 g gut getrockneten, durch Umkristallisieren gereinigten p-Nitrozimtsäuremethylester in 760 ccm konz. Schwefelsäure und trägt bei einer Temperatur von 60° allmählich 135,5 g trockenen, fein gepulverten Salpeter ein, mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 70° steigt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die dicklich gewordene Masse ca. 6 Stunden stehen und gießt dann auf 5 kg gestoßenes Eis, koliert den kristallinischen, weißgelblichen Niederschlag ab und wäscht ihn aus. Danach digeriert man den rohen Nitroaldehyd längere Zeit mit 3proz. Sodalösung, saugt auf dem Nutschenfilter ab, wäscht gut aus und kristallisiert aus heißem Wasser um. Ausbeute ca. 70 g reiner p-Nitrobenzaldehyd.

2. Nach Richter[2]) verfährt man folgendermaßen:

Man löst 40 g p-Nitrotoluol in 125—150 ccm Schwefelkohlenstoff, erhitzt den Kolben zum Sieden und läßt in die noch warme Flüssigkeit aus einem Hahntrichter unter gutem Umschütteln langsam 90 g Chromylchlorid zutropfen. Nur wenn sehr starke Erwärmung eintritt, kühlt man den Kolben durch Einstellen in bereitgehaltenes Eiswasser. Es scheidet sich eine Verbindung von p-Nitrotoluol mit Chromylchlorid als dunkelbraunes Pulver ab, das man nach etwa zweitägigem Stehen absaugt und mit etwas Schwefelkohlenstoff auswäscht. Aus dem Filtrat gewinnt man durch längeres Stehenlassen und Erwärmen noch eine weitere Menge der Doppelverbindung.

Zur Überführung in den Nitroaldehyd trägt man die Doppelverbindung in Wasser ein, kocht den ausgeschiedenen Paranitrobenzaldehyd zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser aus und digeriert ihn, um etwas Paranitrobenzoesäure zu entfernen, mit verdünnter Sodalösung. Zur Reindarstellung kristallisiert man aus heißem Wasser um.

Eigenschaften: Lange dünne Prismen (aus Wasser), die bei

[1]) Ber. 16 (1883) 2714.
[2]) Ber. 19 (1886) 1061.

106—107° schmelzen. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die Bisulfitverbindung bildet glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Mit Wasserdampf ist der Aldehyd sehr schwer flüchtig, so daß sich die Destillation mit Dampf znr Reinigung nicht empfiehlt.

5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd,

NO_2

—C<O H

Cl

Nach H. Erdmann[1]) werden 70 g o-Chlorbenzaldehyd (s. S. 517) in 160 ccm konz. Schwefelsäure gelöst; die Lösung wird durch äußere Kühlung mit Eis auf + 10° gebracht. Sodann läßt man eine Mischung von 44 g gelber rauchender Salpetersäure mit 80 ccm Schwefelsäure langsam einlaufen, während man die Flüssigkeit mittels eines durch die Wasserturbine getriebenen Porzellanquirls gut durchrührt. Die Temperatur darf nicht über 16° steigen. Wenn die Salpetersäure zugesetzt ist, rührt man noch eine halbe Stunde und gießt dann auf Eis. Der Nitroaldehyd fällt sofort als gelbe, feste, kristallinische Masse aus; man saugt ihn sogleich ab, wäscht mit Sodalösung und Wasser, preßt ab und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Die Ausbeute an trockenem Rohprodukt (Schmp. 77—79°) entspricht der theoretischen (92 g). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus einem Gemisch von 2 Teilen Chloroform und 1 Teil Ligroin erhält man den Aldehyd vom konstanten Schmp. 79—80°.

Eigenschaften: Harte, sternförmig gruppierte, stumpfe Nadeln vom Schmp. 80° (geringe Verunreinigungen, Feuchtigkeit usw. drücken den Schmelzpunkt leicht etwas herunter). Sehr leicht löslich in Chloroform, wenig in Schwefelkohlenstoff

3-Nitro-4-chlorbenzaldehyd,

Cl —C<O H

NO_2

H. Erdmann[2]) gibt folgende Vorschrift:

1 kg p-Chlorbenzaldehyd wird in 6 kg konz. Schwefelsäure gelöst, die Flüssigkeit in Eis abgekühlt und mit einem durch eine Wasserturbine

[1]) Ann. 272 (1893) 153.

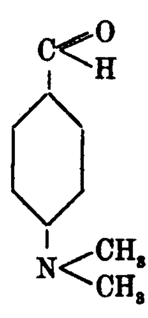
[2]) D. R.-P. 62 180. Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

getriebenen Porzellanquirl gut durchgerührt. Nun läßt man 433 ccm Salpetersäure von 78% (spez. Gew. 1,452) in dem Tempo einlaufen, daß die Temperatur während des Einlaufens der Säure nicht über 25° steigt. Schließlich erwärmt man im Wasserbade auf 80—90° und erhält 1/4 Stunde lang auf dieser Temperatur. Die abgekühlte Mischung wird alsdann in 18 Liter Eiswasser eingetragen und der kristallisierte p-Chlor-m-nitro-benzaldehyd nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 1,3 kg.

Eigenschaften: Feine weiße Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 62°. Löslich in etwa 250 Teilen siedenden Wassers. Sehr leicht löslich in Chloroform.

4-Dimethylamino-benzaldehyd.



4-Dimethylamidobenzaldehyd läßt sich nach Ullmann und Frey [1]) leicht erhalten durch Spaltung von Dimethylaminobenzyliden-aminodimethylanilin mit Salzsäure in Gegenwart von Nitrit (oder Formaldehyd). Das letztere ist nötig, um das bei der Spaltung

$$(CH_3)_2N-C_6H_4-CH:N-C_6H_4-N(CH_3)_2 + H_2O$$
$$= (CH_3)_2N-C_6H_4-CHO + H_2N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

auftretende Dimethyl-p-phenylendiamin abzufangen und so zu verhindern, daß die Reaktion rückläufig wird.

Die genannte Benzylidenverbindung entsteht durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilin

$$H_2CO + C_6H_5-N(CH_3)_2 = HOCH_2-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

und durch Oxydation und gleichzeitige Kondensation mit p-Nitroso-dimethylanilin:

$$2(CH_3)_2N-C_6H_4-CH_2OH + ON-C_6H_4-N(CH_3)_2$$
$$= (CH_3)_2N-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-N(CH_3)_2$$
$$+ (CH_3)_2N-C_6H_4-CHO + 2H_2O.$$

1) Ber. 37 (1904) 858.

Da man die Reaktion mit überschüssigem Nitrosodimethylanilin ausführt, das durch Salzsäure nach den Beobachtungen von Möhlau[1]) in Amidodimethylanilin verwandelt wird, so wird auch der in obigem Schema als freie Verbindung formulierte Dimethylamidobenzaldehyd zum Teil als Benzylidenverbindung abgeschieden.

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 5 g Dimethylanilin in 4 ccm 40proz. Formaldehydlösung und 10 ccm rauchender Salzsäure gibt man 5 g salzsaures Nitrosodimethylanilin, das sich darin löst. Die Flüssigkeit färbt sich braun, die Temperatur steigt auf 115° und die Masse gerät in lebhaftes Sieden. Nach Beendigung der Reaktion scheidet sich das salzsaure Salz des obigen Kondensationsproduktes in roten Nadeln aus, die filtriert, etwas gewaschen und getrocknet werden (11,1 g). Beim Aufkochen des Salzes mit verdünnter Lauge färbt es sich gelb; die so erhaltene Base wird abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Sollte ihr Schmelzpunkt unterhalb 229° liegen, so kristallisiert man sie zweckmäßig aus Dimethylanilin um.

Ausbeute an Tetramethyldiamidobenzylidenanilin: 7,6 g reines Produkt.

Zur Gewinnung des Dimethylamidobenzaldehyds löst man 5 g Tetramethyldiamidobenzylidenanilin in 20 ccm 18proz. Salzsäure, kühlt durch Zugabe von Eisstückchen auf 0° ab und fügt eine wässerige Lösung von 1,3 g Natriumnitrit hinzu. Die anfangs rote Lösung färbt sich schwach grün; sobald freie salpetrige Säure nachweisbar ist, fällt man den Aldehyd durch Zusatz von Natriumacetat als ölige, bald kristallinisch erstarrende Masse aus. Ausbeute 2,5 g (80% der Theorie). Aus der Lösung läßt sich noch eine kleine Menge Aldehyd mittels Äther extrahieren. Durch Auflösen in verdünnter Bisulfitlösung und Wiederausfällen der filtrierten Lösung mit Alkali erhält man den Dimethylamidobenzaldehyd völlig rein in Gestalt farbloser Blättchen (2 g, d. i. 65% der Theorie).

Man kann auch so verfahren, daß man 2 Teile Benzylidenverbindung in 15 Teilen 30proz. Essigsäure löst und 5 Teile 40proz. Formaldehydlösung hinzufügt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit am Rückflußkühler zum Sieden färbt sich die rote Flüssigkeit alsbald gelb und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aldehyd, besonders beim Abkühlen, in glänzenden Schuppen aus. Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 73°.

---

[1]) Ber. 19 (1886) 2010.

Salicylaldehyd,

o-Oxybenzaldehyd

I. Durch Reduktion von Salicylsäure

Wie H. Weil[1]) gefunden hat, läßt sich Salicylsäure leicht durch Natriumamalgam zum Aldehyd reduzieren, wenn gleichzeitig Borsäure in der Lösung vorhanden ist. Um den gebildeten Aldehyd vor weiterer Einwirkung des Natriumamalgams zu schützen, setzt man ein Amin zu, welches mit dem Aldehyd eine schwer lösliche Schiffsche Base liefert.

15 g Salicylsäure werden mit ca. 5,5 g Soda genau neutralisiert und auf 1 Liter verdünnt. In der Flüssigkeit werden 18 g p-Toluidin heiß gelöst; dann läßt man unter starkem Umschütteln erkalten, so daß das p-Toluidin sich möglichst feinkristallinisch wieder ausscheidet. Nach Zusatz von 250 g Kochsalz bringt man in die Suspension 15 g Borsäure und trägt unter starkem Rühren 330—430 g 2proz. Natriumamalgam allmählich ein, wobei die Lösung durch allmählichen Borsäurezusatz (im ganzen noch ca. 120 g) stets schwach sauer gehalten werden soll. Die Reduktion ist beendet, wenn eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern keine Salicylsäure mehr ausscheidet.

Die Suspension färbt sich in dem Maße, als man Amalgam zusetzt, mehr und mehr gelb infolge Bildung der Schiffsehen Base. Schließlich wird diese abgesaugt und nach Zusatz von verdünnter Säure im Wasserdampfstrom destilliert. Es geht Salicylaldehyd über und Toluidinsalz bleibt zurück. Ausbeute ca. 7,5 g Salicylaldehyd.

Eigenschaften: Angenehm aromatisch riechendes Öl vom Sdp. 196,5°; erstarrt bei —20° zu großen Kristallen. Spez. Gew. 1,1530 bei 15°. Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältnis misohbar mit Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violettrot.

II. Aus Phenol und Chloroform

Durch Ausführung einer Reimer-Tiemann-Synthese läßt sich Salicylaldehyd nach Gattermann[2]) in folgender Weise gewinnen: In einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt löst man 80 g Natriumhydroxyd in 80 ccm Wasser unter Erwärmen auf, versetzt die warme Flüssigkeit

[1]) Ber. 41 (1980) 4147.

[2]) Die Praxis des organ. Chemikers. Verlag von de Gruyter u. Co.

mit 25 g reinem Phenol und kühlt die Lösung, ohne sie hierbei umzuschütteln — damit ein Auskristallisieren von Phenolnatrium vermieden wird — durch Eintauchen in kaltes Wasser auf 60—65° ab. Man versieht dann den Kolben mittels eines zweifach durchbohrten Korks mit einem gut wirkenden Rückflußkühler und mit einem Thermometer, dessen Kugel in die Flüssigkeit eintaucht. Nun gießt man von 60 g Chloroform zunächst ein Drittel durch das Kühlrohr, worauf bei gelindem Umschütteln vorübergehend eine fuchsinrote Farbe auftritt. Man hält durch Eintauchen in kaltes oder heißes Wasser auf 65—70°, fügt nach etwa 10 Minuten das zweite Drittel und nach weiteren 15 Minuten den Rest des Chloroforms hinzu; in diesem Stadium soll öfters geschüttelt werden. Dann wird eine Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf Wasserdampf durch das Reaktionsgemisch geleitet, bis kein Chloroform mehr übergeht. Man läßt nun etwas erkalten, säuert die orange gefärbte alkalische Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei sie fast farblos wird, und leitet so lange Wasserdampf ein, bis mit dem Wasser keine Öltropfen mehr übergehen.

Das Destillat wird sodann mit Äther ausgeschüttelt und die Hauptmenge des Äthers abdestilliert. Den Rückstand, der neben Salicylaldehyd unverändertes Phenol enthält, schüttelt man mit dem doppelten Volumen konz. käuflicher Natriumbisulfitlösung kräftig durch, wobei sich ein Brei der Bisulfitverbindung des Aldehyds abscheiden muß. Nach einstündigem Stehen saugt man ab, preßt die Kristallmasse fest zusammen und wäscht zur vollständigen Entfernung noch anhaftenden Phenols mehrmals mit Alkohol und schließlich mit Äther nach. Die Bisulfitverbindung (perlmutterglänzende Blättchen) wird dann durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad zerlegt. Nach dem Erkalten nimmt man den abgeschiedenen Aldehyd mit Äther auf, trocknet mittels Natriumsulfat und destilliert. Sdp. 196°. Ausbeute 10—12 g.

Das Präparat mißlingt, wenn das Phenolnatrium gleich zu Beginn auskristallisiert.

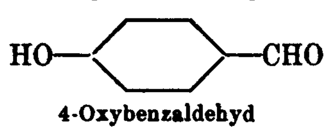
III. Gewinnung reinen Salicylaldehyds ans dem technischen Produkt

Reiner Salicylaldehyd kann aus dem billigen technischen Präparat nach folgender Methode von Claisen und Eisleb[1]) leicht erhalten werden: Man trägt den Aldehyd in einen starken Überschuß von heißgesättigter, auf mäßige Wärme erkalteter Kupferacetatlöeung ein, schüttelt gut durch, läßt einige Stunden in Eis stehen, saugt die komplexe Kupferverbindung ab, wäscht sie gründlich mit Alkohol und Äther aus und zerlegt sie mit verdünnter Schwefelsäure. Der mit Äther aufgenom-

[1]) Ann. 401 (1913) 95.

mene Aldehyd wird über Natriumsulfat getrocknet und dann destilliert, wobei er innerhalb eines Grades übergeht. Ausbeute bei einigermaßen gutem Rohprodukt etwa 80%.

p-Oxybenzaldehyd,



4-Oxybenzaldehyd

Nach L. Gattermann und W. Berchelmann[1]) wird eine Mischung von 20 g Phenol, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol unter Kühlung durch eine Kältemischung (Eis-Kochsalz) allmählich mit 30 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, wobei lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung eintritt. Unter Anwendung eines gut wirkenden Rückflußkühlers erwärmt man dann das Reaktionsgemisch in Wasser von 40°, und zwar unter gleichzeitigem Einleiten eines nicht zu lebhaften Stromes von Chlorwasserstoff. Nach 4stündigem Erwärmen läßt man erkalten, gießt das Reaktionsgemisch vorsichtig in Eiswasser, das man mit etwas Salzsäure versetzt hat, und destilliert dann das Benzol und die Hauptmenge des noch vorhandenen freien Phenols mit Wasserdampf ab. Die zurückbleibende Lösung wird mit festem Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Man destilliert einen Teil des Äthers ab und schüttelt den Rückstand mit Natriumbisulfitlösung längere Zeit gut durch. Der entstandene Oxyaldehyd wird dann mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Abfiltrieren sowie durch Ausäthern des Filtrats gewonnen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser ist er rein.

Ausbeute bis 30% der Theorie.

Eigenschaften. Schwach aromatisch riechende Nadeln vom Schmp. 116°. Sublimiert unzersetzt; ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und in Äther; schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Anisaldehyd,

$CH_3O-C_6H_4-C{\lt}^{H}_{O}$

4-Methoxybenzaldehyd

Man gewinnt nach Gattermann[2]) diese Verbindung auf folgende Weise: Man versetzt 30 g Anisol mit 30 g wasserfreiem Cyanwasserstoff und 45 g frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und leitet durch dieses Gemenge, das sich in einem mit Rückflußkühler und weitem Gas-

[1]) Ber. 31 (1898) 1766.

[2]) Ber. 31 (1898) 1151; Ann. 357 (1907) 347.

zuführungsrohr verbundenen Kolben befindet, zunächst unter Kühlung, dann bei Zimmertemperatur und schließlich bei 40—45° 3—4 Stunden lang Chlorwasserstoff. Dann zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Eis, fügt etwas konz. Salzsäure hinzu und destilliert den Aldehyd mit Wasserdampf über. Das Destillat wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch. Sdp. 248°. Fast unlöslich in Wasser, aber mit Wasserdampf flüchtig.

Protocatechualdehyd,

HO, HO, C, O, H

3,4-Dioxybenzaldehyd

Man erhitzt nach Tiemann und Koppe[1]) 10 Gewichtsteile Brenzcatechin in 600 Teilen 16proz. Natronlauge mit ca. 100 Gewichtsteilen Chloroform 5—6 Stunden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben. Dann säuert man mit Salzsäure an, läßt erkalten, filtriert vom ausgeschiedenen schwarzen Harz ab, schüttelt mit Äther aus und behandelt die ätherische Lösung in üblicher Weise mit Natriumbisulfit. Der aus der Lösung der Bisulfitverbindung mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Aldehyd kann durch Ausschütteln mit Äther isoliert und durch Umkristallisieren des Rückstandes der ätherischen Lösung aus siedendem Toluol leicht rein erhalten werden.

Eigenschaften: Flache, glänzende Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in siedendem Toluol.

Resorcylaldehyd,

C, O, H, OH, OH

2,4-Dioxybenzaldehyd

Nach Gattermann und Köbner[2]) wird in eine Lösung von

[1]) Ber. 14 (1881) 2015. — [2]) Ber. 32 (1899) 278.

10 g Resorcin in 30 g absolutem Äther, die mit 5 ccm wasserfreier Blausäure versetzt ist und sich in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen befindet, ohne äußere Kühlung so lange gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis diese aus der oberen Kühleröffnung unabsorbiert entweicht, wobei sich das salzsaure Aldimid zum Teil als zähe Masse, zum Teil in kristallinischer Form an den Wandungen des Gefäßes fest absetzt. Nach einigem Stehen (bei größeren Mengen nach 1 Stunde) gießt man den klaren Äther vom Niederschlag ab, wäscht letzteren mit etwas neuem Äther nach und übergießt das Reaktionsprodukt mit etwa 40 g kochendem Wasser, wobei vollkommene Lösung eintritt. Läßt man die hellgelbe Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich der Resorcylaldehyd in fast quantitativer Ausbeute in farblosen Kristallen ab.

Bei der Darstellung größerer Mengen von Aldehyd verfährt man zweckmäßiger derart, daß man das abgeschiedene salzsaure Aldimid in kaltem Wasser löst und dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Sollte hierbei nicht eine hellgelbe, sondern eine intensiv rot gefärbte Flüssigkeit entstehen, so beruht dies darauf, daß nicht alles Resorcin in Reaktion getreten ist und dieses sich mit dem Aldehyd zu einem Farbstoff kondensiert hat. Dieses Versagen der Methode kann man durch längeres Stehenlassen des ersten Reaktionsgemisches vermeiden.

E i g e n s c h a f t e n: Farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 134—135°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Phloroglucylaldehyd,

2,4,6-Trioxybenzaldehyd

Nach G a t t e r m a n n und K ö b n e r[1]) wird eine Lösung von 2 g bei 100° getrocknetem reinem Phloroglucin in 15 g absolutem Äther mit 2 g wasserfreier Blausäure versetzt und ohne Kühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich sehr bald das salzsaure Aldimid in kristallinischer Form abscheidet. Man gießt nach kurzem Stehen den Äther ab, versetzt das Chlorhydrat mit 40 g Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure und erhitzt die Mischung etwa $^1/_4$ Stunde bis fast zum Sieden. Erst unter diesen Umständen findet eine Spaltung des

[1]) Ber. 32 (1899) 280.

Aldimides statt, worauf sich beim Abkühlen der Aldehyd in derben, schwach gelbrot gefärbten, langen Nadeln abscheidet. Zur weiteren Reinigung wird die Substanz aus Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure umkristallisiert.

Eigenschaften: Kristallisiert aus Wasser in farblosen Nadeln, welche 2 Mol. Wasser enthalten. Beim Trocknen (105°) wird das Wasser abgegeben. Färbt sich bei höherem Erhitzen stark dunkel, ohne einen erkennbaren Schmelzpunkt zu zeigen. Erteilt der Haut eine intensiv gelbrote Färbung, welche sehr lange anhaftet.

1,2,3-Trioxybenzaldehyd,

OH
OH
OH
$C{\lt}^{O}_{H}$

Nach Gattermann und Köbner[1]) wird eine Lösung von 10 g Pyrogallol in 30 g absolutem Äther mit 10 g wasserfreier Blausäure und 2 g wasserfreiem, fein gepulvertem Chlorzink versetzt und ohne Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei sich das salzsaure Aldimid ausscheidet. Nachdem der Äther abgegossen, wird in 40 g kochendem Wasser gelöst und die Lösung so lange zum beginnenden Sieden erhitzt, bis eine Probe mit Natriumacetat keinen gelben Niederschlag (freies Imid) mehr gibt. Läßt man die Lösung jetzt abkühlen, so scheidet sich nach längerem Stehen der Aldehyd in Form langer glänzender Nadeln ab.

Ausbeute 50% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 157—158°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Piperonal,

$H_2C{\lt}^{O}_{O}$ — C_6H_3 — $C{\lt}^{O}_{H}$

Protocatechualdehyd-methylenäther; Heliotropin.

Man löst nach Fittig und Mielch[2]) 1 Teil piperinsaures Kalium in 40 Teilen heißem Wasser und fügt unter beständigem Umrühren in

[1]) Ber. 32 (1899) 281.
[2]) Ann. 152 (1869) 37.

langsamem Strom eine Lösung von 2 Teilen Permanganat in 40 Teilen Wasser zu. Der entstehende schwarzbraune Brei läßt sich wegen des unvermeidlichen Stoßens und Überschäumens weder aus Glasgefäßen noch aus einer kupfernen Blase destillieren. Man bringt ihn deshalb heiß auf ein Koliertuch und wäscht den Rückstand mit dem vier- bis fünffachen Volumen siedenden Wassers aus. Die gesamte Flüssigkeit wird dann destilliert. Die ersten Destillate sind sehr reich an Piperonal. Sie gehen milchig über und scheiden häufig schon im Kühler Kristalle ab. Man läßt das in verschiedenen Portionen aufgefangene Destillat 24 Stunden an einem kühlen Ort stehen und filtriert die abgeschiedenen großen Kristalle ab, die reines Piperonal darstellen. Die Mutterlaugen davon werden wiederholt mit Äther durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterläßt bei der Destillation im Wasserbad von 40—50° eine noch ansehnliche Menge von anfangs flüssigem, aber sehr bald kristallinisch erstarrendem Piperonal.

Eigenschaften: Sehr lange, dünne, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 37°. Sdp. 263°. Riecht den Blüten des Heliotrops täuschend ähnlich. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem und in Äther.

4-Oxy-3-nitrobenzaldehyd,

HO—C_6H_3(—NO_2)—C$\lessgtr$O / H

Diesen Aldehyd gewinnt man in einfacher Weise dadurch, daß man nach C. Paal[1]) 1 Teil p-Oxybenzaldehyd (s. S. 530) in 4 Teilen Eisessig löst, dazu etwas mehr als die berechnete Menge Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) fügt und das Gemisch schwach erwärmt. Die Lösung erstarrt nach kurzer Zeit zu einem aus gelben Nadeln bestehenden Kristallbrei. Den in der Mutterlauge verbleibenden Anteil gewinnt man durch Fällen mit Wasser. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol ist die Substanz rein.

Eigenschaften: Lange gelbliche Nadeln vom Schmp. 142°. Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

[1]) Ber. 28 (1895) 2413.

4-Methoxy-3-nitrobenzaldehyd,

H_3CO—C_6H_3(—NO_2)—$C\!\leqslant^{O}_{H}$

Nach H. Erdmann[1]) werden 100 g p-Chlor-m-nitrobenzaldehyd in Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 30 g Ätzkali in etwa 200 ccm Methylalkohol im Wasserbade gekocht. Nachdem die Abscheidung des Chlorkaliums vollendet und neutrale Reaktion eingetreten ist, wird der überschüssige Methylalkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt. Derselbe erstarrt dann bald zu einem Brei von Kristallnadeln, welche durch Überführen in die leicht lösliche Natriumbisulfitverbindung, Filtrieren und Abscheiden mittels verdünnter Schwefelsäure in ganz reinem Zustand erhalten werden.

Eigenschaften: Konzentrisch gruppierte weiße Nadeln (aus Chloroform auf Zusatz von Ligroin) vom Schmp. 85°.

o-Toluylaldehyd,

C_6H_4(—$C\!\leqslant^{O}_{H}$)(—CH_3)

o-Methyl-benzaldehyd

Nach Gattermann und Maffezzoli[2]) wird o-Toluylaldehyd in folgender Weise erhalten:

Zu einer Mischung von 22 g reinstem Ameisensäureäthylester mit 50 g absolutem Äther, die durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther auf — 50° abgekühlt wird, läßt man unter gutem Umrühren schnell eine ebenfalls gut gekühlte ätherische Lösung von o-Toluylmagnesiumbromid fließen, die man sich aus 17,1 g o-Bromtoluol, 2,4 g Magnesium und 40 g Äther dargestellt hat. Man säuert darauf das Reaktionsgemisch sofort mit einem nicht zu großen Überschuß von konz. Salzsäure, die mit einem gleichen Volumen Eis versetzt ist, an, destilliert den Äther ab und leitet in den Rückstand so lange Wasserdampf ein, bis kein Aldehyd mehr übergeht. Das Destillat wird sodann mit wässeriger Bisulfitlösung geschüttelt, worauf vom ungelöst gebliebenen Öl durch ein feuchtes Filter abfiltriert, mit Natriumkarbonat alkalisch gemacht und der Aldehyd wiederum mit Wasserdampf übergetrieben wird.

[1]) D. R.-P. 60 077. Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 36 (1903) 4153.

Ausbeute 5,4 g reiner Aldehyd (45% der Theorie).

Bei Kühlung mit Kochsalz und Eis an Stelle der festen Kohlensäure ist die Ausbeute schlechter.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 200°.

m-Toluylaldehyd,

$$C_6H_4(CH_3)\text{—}C\langle{}^{O}_{H}$$

m-Methyl-benzaldehyd

Nach Bornemann [1]) verfährt man in folgender Weise:

In einem Kolben von 2 Liter Inhalt werden 40 ccm reines Metaxylol mit 185 ccm Schwefelkohlenstoff verdünnt. Hierzu gibt man in Portionen von 10—15 g eine Lösung von 100 g Chromylchlorid in 525 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach einiger Zeit verschwindet die rote Farbe des Chromylchlorides und es lagert sich allmählich am Boden des Gefäßes als ein schokoladenbrauner, kristallinischer Niederschlag die Doppelverbindung von Metaxylol und Chromylchlorid $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3(CrO_2Cl_2)_2$ ab.

Es tritt dabei starke Erwärmung ein, die man, wenn nötig, durch Kühlung mit kaltem Wasser so mäßigt, daß die Temperatur 47° nicht überschreitet. Es ist im Anfange der Reaktion durchaus notwendig, nicht eher eine neue Portion der Chromylchloridlösung hinzuzubringen, als bis die rote Farbe der Flüssigkeit einer schokoladenbraunen Nuancierung gewichen und die Temperatur hinlänglich gesunken ist. Anderenfalls können unliebsame Explosionen unter Herausschleudern der Flüssigkeit eintreten. Gegen Ende der Reaktion kann man, infolge der stärker werdenden Verdünnung der Lösung, etwas größere Mengen der Chromylchloridlösung in Anwendung bringen. Nach Verlauf von 7 Stunden kann die letzte Portion hinzugegossen werden. Nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, was in etwa 12 Stunden geschieht, wird derselbe von der nun fast farblos gewordenen Flüssigkeit über Glaswolle abgesaugt und mit Schwefelkohlenstoff sorgfältig gewaschen. Der Niederschlag ballt sich dabei zu einem Kuchen zusammen, enthält aber noch eine beträchtliche Menge von Schwefelkohlenstoff. Um diesen auszutreiben, bringt man die Masse rasch in einen ganz trockenen Kolben, setzt einen gut schließenden, mit Ableitungsrohr versehenen Korkstopfen auf, verbindet das Ableitungsrohr mit einer kräftig wirkenden Saugpumpe und erwärmt den Kolben unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade. Nach etwa

[1]) Ber. 17 (1884) 1464.

45 Minuten ist die Operation beendigt. Man erhält so ca. 134 g der Doppelverbindung, welche in völlig trockenem Zustande pulverig, von hellbrauner Farbe und äußerst hygroskopisch ist.

Zur Gewinnung des Aldehyds aus der Chromylchloridverbindung trägt man das trockene Pulver in kleinen Portionen in kalte wässerige schweflige Säure ein. Wenn dabei der Geruch nach schwefliger Säure verschwindet, leitet man noch Schwefligsäuregas ein oder setzt etwas Bisulfitlösung und verdünnte Schwefelsäure zu. Der Aldehyd scheidet sich ölig ab; man treibt ihn mit Wasserdampf über, nimmt mit möglichst wenig Äther auf und schüttelt mit einer konz. Natriumbisulfitlösung kräftig und anhaltend durch. Nach ungefähr 5 Minuten ist die Flüssigkeit mit einer gelblich gefärbten Kristallmasse erfüllt. Man setzt nun eine größere Menge Äther und genügend viel starken Alkohol hinzu, um den noch gelösten Teil der Bisulfitverbindung auszufällen. Diese scheidet sich in deutlichen Kristallblättchen ab, welche durch Waschen mit Äther ohne Verlust rein zu erhalten sind. Durch Zersetzen mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat und Abdestillieren im Dampfstrom wird daraus der Metatoluylaldehyd als ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl erhalten.

Die Ausbeute an Toluylaldehyd beträgt nach Bornemann etwa 80—90% vom angewandten Xylol, während Döring[1]) nur 46% erhalten hat.

Eigenschaften: Farbloses, stark lichtbrechendes Öl vom Sdp. 198—199°. Riecht stehend nach bitteren Mandeln. Verwandelt sich an der Luft (besonders im Sonnenlicht) rasch in m-Toluylsäure.

p-Toluylaldehyd,

$-C{\lessgtr}^{O}_{H}$

CH_3-

Nach Gattermann-Koch[2]) stellt man p-Toluylaldehyd aus Toluol und Kohlenoxyd auf folgende Weise dar:

30 g frisch destilliertes Toluol werden in einem weithalsigen Gefäß (zweckmäßig wendet man eine Fleischextraktbüchse an) unter Kühlung mit Wasser nicht zu schnell mit 45 g fein gepulvertem, frisch dargestelltem Aluminiumchlorid und 5 g reinem Kupferchlorür versetzt. Man verschließt dann das Gefäß durch einen dreifach durchbohrten Kork, durch dessen mittlere Bohrung ein Rührer geht, während die beiden anderen Bohrungen Ein- und Ableitungsrohr führen. Man taucht nun das

---

[1]) Inaug.-Dissertation, Kiel 1894.

[2]) Ber. **30** (1897) 1622; Ann. **347** (1906) 347.

Gefäß in einen Behälter mit Wasser von 20° und leitet unter Rühren einen nicht zu lebhaften Strom von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff durch ein Gabelrohr ein. Das Kohlenoxyd schickt man vorher durch eine mit Kalilauge (1 : 1) und eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche. Der Chlorwasserstoff wird in einem mit geschmolzenem Salmiak und konz. Schwefelsäure beschickten Kippschen Apparat bereitet und durch eine mit konz. Schwefelsäure beschickte Waschflasche geleitet. Der Kohlenoxydstrom soll doppelt so stark sein als der Chlorwasserstoffstrom. Das entweichende Gas leitet man in den Abzug. Nachdem im Laufe von 1 Stunde etwa 1—2 Liter Kohlenoxyd durch den Apparat geleitet sind, steigert man die Temperatur auf 25—30° und leitet weitere 8—9 Liter im Verlauf von 4—5 Stunden hindurch. Sollte das Reaktionsgemisch schon vor Ablauf dieser Zeit so dickflüssig geworden sein, daß der Rührer nicht mehr läuft, so kann man die Reaktion unterbrechen. Man gießt alsdann das zähflüssige Reaktionsprodukt in einen geräumigen Kolben auf zerkleinertes Eis und destilliert den entstandenen Aldehyd sowie etwas unangegriffenes Toluol mit Wasserdämpfen über. Das Destillat — Öl und wässerige Flüssigkeit — wird dann längere Zeit mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt und das ungelöst gebliebene Toluol im Scheidetrichter abgetrennt. Die filtrierte wässerige Lösung wird dann so lange mit entwässerter Soda versetzt, bis sie deutlich alkalisch reagiert, worauf man den reinen Aldehyd wieder mit Wasserdampf übertreibt. Man nimmt ihn schließlich in Äther auf und gewinnt so nach dem Verdampfen des letzteren 20—22 g reinen Toluylaldehyd, der bei 204° siedet.

Phthalaldehyd,

Phthalaldehyd läßt sich zweckmäßig darstellen aus o-Xylol über das ω-Tetrabrom-o-xylol nach Thiele und Günther[1]).

Man läßt in einen mit Rückfluß versehenen Kolben in möglichst starkem Sonnenlicht allmählich 200 ccm reines trockenes Brom (berechnet: 188 ccm) zu 100 g reinem o-Xylol tropfen. Das Brom wird in gelinder Wärme anfangs stürmisch aufgenommen; um ein zu starkes Mitreißen von o-Xylol zu verhindern, ist es zweckmäßig, den Rückflußkühler mit Glasperlen zu füllen. Allmählich steigert man die Temperatur auf 120°, bis zu welchem Punkt etwa die Hälfte des Broms verbraucht wird;

[1]) Ann. 347 (1906) 107.

dann geht man allmählich bis auf 160° und erhält noch 1—2 Stunden auf dieser Temperatur. Bei gutem Licht ist die Umsetzung in 3 Stunden beendet. Nachdem man etwa überschüssiges Brom abdestilliert hat, gießt man die Flüssigkeit noch warm in eine Schale, wäscht das erkaltete Reaktionsprodukt, einen harten, hellbraunen Kuchen, mit wenig Chloroform und kristallisiert aus Chloroform um. Ausbeute 250—260 g; Schmp. 116°.

400 g Tetrabrom-o-xylol, 360 g kristallisiertes Kaliumoxydat, beide feinst gepulvert, werden im Ölbad 40 Stunden mit 2,5 Liter Wasser und 2,5 Liter Alkohol (95proz.) gekocht. Unter Entweichen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd geht allmählich alles in Lösung und am Schluß hat man eine klare, hellgelbe Flüssigkeit. Man destilliert 2100 ccm Alkohol ab und unterwirft das Destillat, um etwas mitgerissenen Phthalaldehyd zu gewinnen, einer erneuten Destillation. Den hinterbleibenden Rückstand vereinigt man mit der Hauptmenge, setzt 700 g kristallisiertes Natriumphosphat zu und treibt den Dialdehyd mit Wasserdampf über. Zunächst geht ein etwas aldehydhaltiger Alkohol über, der am besten bei einer neuen Portion mitverarbeitet wird. Dann folgt eine wäßrige Lösung von Phthalaldehyd, aus welcher sich nur ein Teil des Aldehyds abscheidet. Man destilliert, bis mit Ammoniak und Essigsäure kein Aldehyd mehr nachweisbar ist[1]), was zu ca. 10 Liter Destillat führt. Man setzt 2% Alkohol zu, welcher das Ausschütteln befördert, sättigt mit Natriumsulfat und schüttelt ca. 20mal mit säurefreiem Essigester aus, bis die Flüssigkeit nur noch schwache Reaktion auf Phthalaldehyd gibt. Die über Natriumsulfat getrockneten Essigesterauszüge werden mit einem Kolonnenapparat abdestilliert. Der Rückstand, aus Petroläther kristallisiert, ist reiner Dialdehyd. Gesamtausbeute: gegen 90% der Theorie.

E i g e n s c h a f t e n : Gelbliche, schwach wie Benzaldehyd riechende Kristalle vom Schmp. 55—56°.

Mit Ammoniak liefert o-Phthalaldehyd eine intensiv blaue Verbindung; die Reaktion ermöglicht den Nachweis der geringsten Spuren des Aldehyds.

Terephthalaldehyd,

$$^{O}_{H}\!\!>C-\langle\;\rangle-C\!\!<^{O}_{H}$$

Terephthalaldehyd wird am einfachsten dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ω-Tetrabromxylol.

Man leitet nach K ö n i g [2]) und nach T h i e l e und G ü n t h e r [3])

[1]) Ann. 311 (1900) 360; Ber. 19 (1886) 411.
[2]) Monatsh. 9 (1888) 1153.
[3]) Ann. 347 (1906) 110.

in trockenes p-Xylol, das man am Rückflußkühler zuerst auf 140°, später auf 150° und schließlich (kurze Zeit) auf 170° erhitzt, die 5—6fache Menge von über Schwefelsäure getrocknetem Brom. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei von Nadeln, der von einer geringen Menge eines Öls durchtränkt ist. Man entfernt letzteres durch Abpressen, wäscht die zurückbleibende Kristallmasse mit wenig Chloroform und kristallisiert aus letzterem Lösungsmittel um. Man erhält so das ω-Tetrabromxylol, $Br_2HC \cdot C_6H_4 \cdot CHBr_2$, in schönen, glänzenden Prismen vom Schmp. 169°.

Zur Überführung in den Terephthalaldehyd erhitzt man das fein gepulverte Bromid mit etwa der 3fachen Menge konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, wobei eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff und Brom auftritt. Ist die Reaktion beendet und alles in Lösung gegangen, so läßt man erkalten und gießt dann das Reaktionsgemisch in Wasser, wobei Ausscheidung des Dialdehyds und einer kleinen Menge Terephthalaldehydsäure erfolgt. Man treibt nun den Terephthalaldehyd mit Wasserdampf über und kristallisiert ihn zur völligen Reinigung aus Alkohol um.

Die kleine Menge des im Dampfdestillate gelöst bleibenden Terephthalaldehyds läßt sich mit Ammoniak in Form der Verbindung $N_2(CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_3$ fällen und daraus durch Zerlegung mittels Schwefelsäure gewinnen.

Eigenschaften: Farblose, glänzende, flache Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 116°. Sublimiert schon unter 100° und siedet bei etwa 245—248° (unter 771 mm Druck) ohne Zersetzung.

1-Naphthaldehyd,

1-Naphthaldehyd wird zweckmäßig nach der Sommeletschen [1]) Reaktion aus Brommethyl-Naphthalin dargestellt. Man verfährt nach F. Mayer und A. Sieglitz [2]) so, daß man 44 g 1-[Brommethyl]-naphthalin (siehe unten) mit 28 g Hexamethylentetramin und 800 ccm 60 proz. Alkohol 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird mit 800 ccm Wasser verdünnt, der Alkohol abdestilliert, der Aldehyd in Äther auf-

[1]) Compt. rend. **157** (1913) 852.

[2]) Ber. **55** (1922) 1846.

genommen und in seine Bisulfitverbindung übergeführt. Diese wird mit Alkohol ($^{1}/_{3}$ ihres Volumens) durchgerührt und dann wieder abgesaugt. Man zerlegt die Bisulfitverbindnng mittels verdünnter Sodalösung, nimmt den Aldehyd mit Äther auf, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Ausbeute 70—80%.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 150—152° bei 13 mm.

Das für diesen Darstellungsweg nötige 1-[Brommethyl]-naphthalin läßt sich nach folgender Methode von W. Wislicenus und H. Elvert[1]) gewinnen: Man erhitzt in einem Literkolben 30 g 1-Methylnaphthalin auf 230° (Innentemperatur) und läßt im Sonnenlicht im Verlauf von etwa 10 Minuten 30 g trockenes Brom zutropfen. Das entstandene Rohprodukt wird dann kurze Zeit mit einem trockenen Luftstrom behandelt, hierauf rasch abgekühlt. Durch zweimalige Vakuumdestillation wird einiges unveränderte Methylnaphthalin abgetrennt; die Hauptfraktion (ungefähr 30 g) geht bei 13 mm zwischen 165° und 175° über. Nur ein geringer Rest bleibt im Destillationsgefäß als dunkle Masse zurück. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt die Hauptfraktion zu einer farblosen, etwas zähen Substanz. Man reibt sie mit gekühltem Petroläther an und saugt sie dann ab. Trotz dieser etwas verlustreichen Reinigung lassen sich etwa 45% der theoretisch zu erwartenden Menge reiner Substanz gewinnen. Schmp. 45—46°.

2-Naphthaldehyd,

—CHO

Die Darstellung dieses Aldehyds kann sinngemäß ganz analog derjenigen des 1-Naphthaldehyds (siehe oben) geschehen[2]). Ansatz: 55 g 2-[Brommethyl]-naphthalin, 35 g Hexamethylentetramin in 1200 ccm 60proz. Alkohol; Erhitzungsdauer 12 Stunden (Wasserbad). Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 70—80%.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 61°; Sdp. 155 bis 160° (bei 13 mm Druck). Etwas löslich in siedendem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Die Darstellung des für diese Synthese nötigen 2-[Brommethyl]-naphthalins entspricht der des 1-[Brommethyl]-naphthalins (siehe oben). Blättchen vom Schmp. 56° (aus Alkohol).

---

[1]) Ber. 49 (1916) 2822.

[2]) Ber. 55 (1922) 1857.

1-Oxy-4-naphthaldehyd,

OH
CHO

Ein guter Weg zu dieser Verbindung ist nach G a t t e r m a n n und H o r l a c h e r [1]) der folgende: Man bringt in eine Lösung von 15 g α-Naphthol in 30 g trockenem Äther 15 g wasserfreies, feingepulvertes Zinkchlorid. Zu diesem in einem Kölbchen mit Rückflußkühler befindlichen Reaktionsgemisch fügt man 10 ccm wasserfreie Blausäure. Nun leitet man $2^1/_2$ Stunden lang einen langsamen Strom trockenen Chlorwasserstoffs durch das Gemisch. Schon nach halbstündigem Einleiten beginnt sich am Boden des Kölbchens ein schweres Öl abzuscheiden. Dieses Öl, das Chlorhydrat des Aldimids, nimmt an Menge allmählich zu und wird zuletzt kristallin. Man gießt nun die ätherische Schicht ab, spült mit etwas Äther nach, versetzt den Rückstand mit kaltem Wasser und erhitzt dann einige Zeit zum Sieden, wodurch das Aldimid zum Aldehyd hydrolysiert wird. Man isoliert den Aldehyd durch Aufnehmen mit Äther. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute fast quantitativ.

E i g e n s c h a f t e n : Gelbliche Nadeln vom Schmp. 181°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther.

2-Oxy-1-naphthaldehyd,

C<O/H
OH

Die Darstellung des β-Naphtholaldehyds geschieht nach G a t t e r m a n n und H o r l a c h e r [2]) unter Anwendung von β-Naphthol ganz analog derjenigen von 1-Oxy-4-naphthaldehyds (siehe oben). Auch hier scheidet sich beim Einleiten von Chlorwasserstoff eine reichliche Menge eines gelben Niederschlages ab. (Farblose oder gelbliche Blättchen.) Kocht man diese Substanz mit Wasser auf, so scheidet sich der rohe Aldehyd

[1]) Ber. **32** (1899) 284.
[2]) Ber. **32** (1899) 285.

in Form eines Öles aus, welches beim Abkühlen sehr leicht kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung kristallisiert man aus verdünntem Alkohol um. Die Ausbeute ist sehr gut.

Eigenschaften: Derbe, etwas gelblich gefärbte Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 81°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Petroläther.

Zimtaldehyd,

$$C_6H_5-CH=CH-C\!\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

Nach Peine[1]) werden 100 g Benzaldehyd mit 150 g Acetaldehyd, 9 Liter Wasser und 100 ccm 10proz. kohlensäurefreier Natronlauge gemischt. Das Ganze läßt man in einem verschlossenen Ballon bei ca 30° unter öfterem Umschütteln 8—10 Tage stehen. Hierauf schüttelt man mit Äther aus, destilliert den Äther ab und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. Bei ca. 130° geht unter 30—40 mm Druck nahezu reiner Zimtaldehyd über.

Eigenschaften: Farbloses Öl, das unter 20 mm Druck bei 128—130° siedet. Destilliert unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt. Spez. Gew. 1,0497 bei 20°.

Reinigung technischen Zimtaldehyds. Um aus unreinem käuflichem Zimtaldehyd ein reines Präparat zu erhalten, verfährt man nach Pfeiffer[2]) so, daß man den Aldehyd in kleinen Portionen zu konz. Salpetersäure fügt und das Gemisch gut umrührt. Es entsteht sogleich ein festes Additionsprodukt $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHO, HNO_3$, das in reinem Zustand farblos, in diesem Fall aber gelbgefärbt ist. Man preßt es auf Ton ab, zerlegt es dann durch Wasser und isoliert den Zimtaldehyd durch Wasserdampfdestillation, Ausäthern, Trocknen mit Calciumchlorid und Abdestillieren des Äthers. Gibt eine Probe des zurückbleibenden Öls bei gleicher Behandlung mit Salpetersäure wieder ein gelbes Additionsprodukt, dann muß dieser Reinigungsprozeß wiederholt werden.

Acetophenon,

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Methylphenylketon

Man übergießt 200 g sublimiertes Aluminiumchlorid[3]) mit 160 g

[1]) Ber. 17 (1884) 2117.
[2]) Ann. 376 (1910) 298.
[3]) Enzyklopädie Ullmann 1, 113.

Schwefelkohlenstoff und läßt im Laufe von 5 Stunden 130 g Acetylchlorid und darauf in der gleichen Zeit 150 g Benzol zutropfen. Nach 24stündigem Stehen zersetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und destilliert das abgeschiedene Keton.

Eigenschaften: Farblose, blätterige Kristalle von charakteristischem Geruch. Schmp. 20,5°, Sdp. 202° (Thermometer in Dampf). Mischbar mit den meisten organischen Lösungsmitteln.

Benzalaceton,

C_6H_5—CH═CH · CO · CH_3

Benzylidenaceton

Man löst nach Vorländer[1]) 100 g Benzaldehyd in einer Mischung von 150 g Aceton und 100 ccm Wasser. Hierzu fügt man unter Kühlung 50 ccm 10proz. Natronlauge, schüttelt häufig durch und läßt die Mischung bei Zimmertemperatur stehen. Nach 2—3 Tagen hat sich das Kondensationsprodukt als Öl abgeschieden. Man säuert mit Essigsäure an und destilliert das überschüssige Aceton ab. Das Öl wird dann mit Äther aufgenommen und die erhaltene Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, worauf man im Vakuum destilliert. Unter 25 mm Druck geht das Benzalaceton zwischen 151 und 153° über; das Destillat erstarrt bald zu einer farblosen kristallinischen Masse.

Eigenschaften: Stark glänzende, dicke quadratische Tafeln von angenehmem Geruch, welche bei 41—42° schmelzen. Die Substanz siedet unter Atmosphärendruck, ohne merkliche Zersetzung bei 260 bis 262°, unter 25 mm Druck bei 151—153°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther und Wasser. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelorangeroter Farbe. Auf empfindlichen Stellen der Haut bewirkt die Substanz ein unangenehmes Brennen und Jucken.

Benzoylaceton,

C_6H_5—CO · CH_2 · CO · CH_3

Für die Darstellung von Benzoylaceton gibt Claisen[2]) folgende Vorschrift:

Man preßt in 300 ccm absolut trockenen Äther 10 g Natrium als Draht und fügt eine Mischung von 88 g Essigester (käuflichem reinem)

[1]) Ann. 294 (1897) 275 Anm.
[2]) Ann. 291 (1896) 51.

und 48 g Acetophenon in einer Portion hinzu. Man setzt nun sofort einen wirksamen Rückflußkühler auf, da sich nach 5—10 Minuten eine lebhafte Reaktion einstellt, die den Äther zum Sieden bringt. Die Reaktion dauert ungefähr 1 Stunde und wird dann durch $^3/_4$stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Natriumverbindung scharf abgesaugt und die anhaftende Mutterlauge dadurch verdrängt, daß man den Trichterinhalt noch 2—3mal mit ca. 70 ccm Äther durchrührt. Das nun ziemlich weiße Produkt läßt man an der Luft auf Tontellern trocknen. Man löst es dann in $^1/_2$ Liter Wasser, filtriert, wenn nötig, und versetzt die durch Zugabe einiger Eisstückchen abgekühlte Lösung mit Essigsäure. Das hierdurch ausgeschiedene, gleich erstarrende Diketon wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen. Es muß, da es hartnäckig Wasser zurückhält, mehrere Tage über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet werden. Man überzeuge sich von der völligen Trockenheit durch Erwärmen einer Probe im Reagenzglas, wobei klares Schmelzen eintreten muß. Die Menge kommt der des angewandten Acetophenons ziemlich gleich.

Eigenschaften: Kleine farblose Prismen vom Schmp. 60—61°. Destilliert fast unzersetzt bei 262—264°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in Äther. Auch in kalter Natronlauge leicht löslich, schwerer in Sodalösung; unlöslich in Natriumbikarbonat. Spaltet sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Bildung von Acetophenon, welches sich in Öltropfen abscheidet. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dibenzalaceton,

$$C_6H_5—CH{=}CH—CO—CH{=}CH—C_6H_5$$

Dibenzylidenaceton

Dibenzalaceton wird am einfachsten nach folgender Vorschrift von Claisen und Claparède[1]) erhalten:

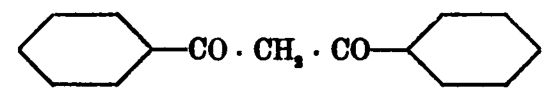
Man kühlt in einer guten Kältemischung ein Gemenge von 20 Teilen Benzaldehyd, 6 Teilen Aceton und 40 Teilen Eisessig und läßt 30 Teile konz. Schwefelsäure zutropfen. Das Ganze läßt man dann 6—8 Stunden in Eiswasser stehen. Gießt man nun die tiefdunkelrote Mischung in Eiswasser, so scheidet sich eine anfangs rotbraune, nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge gelbliche feste Masse ab, die schon bei einmaligem Umkristallisieren aus siedendem Äther reines Dibenzylidenaceton liefert.

Eigenschaften: Hellgelbe, tafelförmige monokline Kristalle

[1]) Ber. 14 (1881) 2460.

vom Schmp. 112—112,5°. Zersetzt sich größtenteils bei der Destillation. Leicht löslich in Chloroform, viel schwerer in Äther und noch schwerer in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe.

Dibenzoylmethan,



Für die Darstellung von Dibenzoylmethan gibt Claisen[1]) folgende Vorschrift:

In einen geräumigen Kolben bringt man 100 g Benzoesäureäthylester (das 2½fache der berechneten Menge), preßt dazu 6 g Natriumdraht und fügt allmählich (in ¼ Stunde) 30 g Acetophenon. Bald tritt Erwärmung ein, die man, wenn sie zu stark wird, durch gelegentliches Eintauchen in Wasser etwas mäßigt, aber nicht völlig unterdrückt. Die bräunliche, gelatinöse Masse, die sich nach einigen Stunden gebildet hat, läßt man 2 Tage im gut verschlossenen Kolben stehen; man schüttelt sie dann mit 200 ccm Eiswasser und 300 ccm Ligroin (Sdp. 70—100°) energisch durch. Sie zerteilt sich dabei und wird teilweise vom Ligroin und teilweise vom Wasser, von letzterem mit bräunlichgelber Farbe, gelöst. An der Grenze der beiden Schichten sammelt sich viel feste, bröcklige Substanz — wohl das Natriumsalz des Diketons — an. Nach dem Übergießen des Ganzen in einen Scheidetrichter läßt man die wässerige Lösung ab, wobei man die bröckligen Partikel im Trichter zurückbehält. Die wässerige Lösung, wenn sie noch stark öltrüb sein sollte, filtriert man möglichst rasch durch befeuchtete Faltenfilter, kühlt sie dann mit Eisstücken gut ab, versetzt mit Essigsäure bis zur beginnenden Abscheidung und vollendet die Fällung durch Einleiten von Kohlensäure.

Das im Scheidetrichter Verbliebene (Ligroin und feste Substanz) wird noch 3—4mal mit je 200 ccm Wasser durchgeschüttelt, wobei die festen Brocken sich allmählich lösen und in den letzten Resten zu einer Milch zergehen. Sobald letzteres eintritt, fügt man dem Wasser etwas 5proz. Kalilauge zu, bis die Trübung sich größtenteils gelöst hat. Von da ab setzt man die Ausschüttelungen mit 200 ccm Wasser und 50 ccm Kalilauge, und schließlich mit 200 ccm der Kalilauge allein fort. Von Zeit zu Zeit prüft man durch Ansäuern einer Probe, ob noch Dibenzoylmethan in den alkalischen Auszug geht. Aus allen diesen Auszügen muß das Dibenzoylmethan möglichst bald gefällt werden, da sonst durch Spaltung Acetophenon entsteht, das sich dem ausfallenden Diketon beimischt und dessen Erstarren verhindert. Das Verfahren ist zwar etwas mühsam,

[1]) Ann. 291 (1896) 52.

aber die Ausbeute ist befriedigend und beträgt 80—90% vom angewandten Acetophenon.

Zur völligen Reinigung kristallisiert man die im Vakuum getrocknete Substanz aus möglichst wenig heißem Methylalkohol um; man erhält sie so in kleinen, kurzen Prismen, die gewöhnlich schwach rötlich gefärbt sind.

Eigenschaften: Prismen vom Schmp. 77,5—78°. Siedet unter 18 mm Druck bei 219—221° unzersetzt. 100 Teile Alkohol lösen bei 19,5° 8,65 Teile.

Dypnon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot C_6H_5$

Methyl-benzalacetophenon

Man löst nach Kohler[1]) 100 g Acetophenon in der gleichen Menge Eisessig und sättigt die Lösung unter Kühlung durch Wasser mit Chlorwasserstoff. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur erwärmt man die Mischung 2 Stunden lang unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade und fraktioniert dann das Produkt im Vakuum. Ausbeute 62 g reines Keton. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Triphenylbenzol.

Eigenschaften: Dickflüssiges Öl, das unter 22 mm Druck bei 225° siedet. Beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich teilweise.

1,3,5-Triacetylbenzol,

$COCH_3$

H_3COC $COCH_3$

Triacetylbenzol wird in einfacher Weise durch Selbstkondensation des Acetessigsäurealdehyds erhalten.

$CO \cdot CH_3$ / H_3C / CHO CHO / $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$ $CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ / OHC $\xrightarrow{-3H_2O}$ $CO \cdot CH_3$ / C / HC CH / $CH_3 \cdot CO \cdot C$ $C \cdot CO \cdot CH_3$ / C / H

Man verfährt nach Claisen und Stylos[2]) folgendermaßen:

---

[1]) Am. Chem. J. 31 (1904) 658.

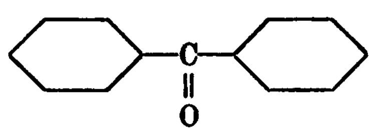
[2]) Ber. 21 (1888) 1144.

In einem Kolben übergießt man 68 g fein gepulvertes, alkoholfreies Natriumäthylat mit 500 ccm niedrigsiedendem Petroläther, kühlt in einer Kältemischung gut ab und fügt unter stetem Umschütteln ein Gemisch von 58 g Aceton und 74 g Ameisensäureester hinzu. Die Mischung erstarrt bald zu einem halbfesten Brei von Natriumacetessigaldehyd. Nach 12stündigem Stehen wird die entstandene halbfeste weiße Masse mit möglichst wenig Eiswasser behandelt, so daß eine sehr konz. Lösung von Natriumacetessigaldehyd entsteht. Das Salz löst sich auf und man erhält zwei klare Schichten, deren obere (Petroläther) von der unteren, wässerigen getrennt wird.

Zu der wässerigen Lösung fügt man 60 ccm Eisessig und läßt einige Stunden stehen. Man erhält einen von rötlicher Mutterlauge durchtränkten Kristallbrei, den man nach dem Absaugen mit Wasser und zuletzt mit wässerigem Alkohol auswäscht. Zur Reinigung kristallisiert man aus siedendem Wasser um.

Eigenschaften: Weiße Nädelchen vom Schmp. 162—163°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leicht löslich in Eisessig.

Benzophenon,



Die Darstellung von Benzophenon geschieht am besten nach der folgenden Vorschrift von Norris, Thomas und Brown [1]):

Zu einem Gemisch von 240 g Benzol, 240 g Benzoylchlorid und 400 ccm Schwefelkohlenstoff, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben befindet, fügt man 290 g körniges, wasserfreies Aluminiumchlorid auf einmal hinzu, ohne dasselbe vorher zu pulvern. Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hat, erhitzt man es am andern Tag noch 2—3 Stunden, bzw. so lange auf dem Wasserbade, bis einige Tropfen der Lösung beim Behandeln mit Wasser nicht mehr den Geruch des Benzoylchlorids erkennen lassen. Dann gießt man das Ganze in Wasser ein, dem man etwas Salzsäure zugemischt hat. Die Schwefelkohlenstoffschicht wird abgehoben, filtriert und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade größtenteils abgedampft. Fügt man dann zu der hinterbleibenden konz. Lösung Alkohol, so scheidet sich das Keton nach dem Einengen und Abkühlen in Kristallen vom Schmp. 47—48° und in einer Menge von 96—98% der Theorie aus.

Die erhaltenen Kristalle sind noch rötlich gefärbt. Durch Destillation läßt sich daraus das Keton farblos und rein erhalten.

[1]) Ber. 43 (1910) 2959; s. auch Ann. Chim. Phys. (6) 1 (1884) 518.

Eigenschaften: Große rhombische Prismen vom Schmp. 49°. Sdp. ca. 300° bei Atmosphärendruck, 170° bei 15 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Benzhydrol,

C_6H_5—CH(OH)—C_6H_5

Diphenylcarbinol

In einem Kölbchen von 500 ccm Inhalt, welches mit einem Tropftrichter und einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kühler versehen ist, bereitet man aus 4,8 g trockenem Magnesium, 80 ccm absolutem Äther und 31,4 g Brombenzol unter Zusatz eines Körnchens Jod eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid. In diese läßt man nach J. Marshall[1]) durch den Trichter tropfenweise eine Lösung von 21,2 g frisch destilliertem Benzaldehyd in 30 ccm absolutem Äther unter Kühlen und Umschütteln einfließen, wobei sich ein Niederschlag bildet. Man versetzt das Reaktionsgemisch mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, nimmt mit Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung mehrmals mit Natriumbisulfitlösung und Wasser durch. Der mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Äther hinterläßt nach dem Abdestillieren das Carbinol. Man kristallisiert es aus Ligroin um. Ausbeute etwa 20 g.

Eigenschaften: Feine, seidenglänzende, farblose Nädelchen vom Schmp. 68°. Siedet unter 20 mm Druck bei 180°, unter 748 mm Druck bei 297—298°. In Wasser unlöslich; sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

o-Nitrobenzophenon,

C_6H_5—CO—C_6H_4(NO_2)

o-Nitrobenzophenon wird dargestellt durch Oxydation von rohem o-Nitrodiphenylmethan. Letzteres erhält man nach einem durch Tatschaloff[2]) modifizierten Verfahren von Geigy und Königs[3]) in folgender Weise:

Man löst 1 Teil o-Nitrobenzylchlorid (s. dort) in 25 Teilen Benzol, trägt 1 Teil in einer warmen Reibschale gepulvertes wasserfreies Alu-

[1]) C.-B. 1915, II, 273.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 65 (1902) 308.

[3]) Ber. 18 (1885) 2402.

miniumchlorid ein, läßt die Masse (verschlossen durch einen Stopfen mit Chlorcalciumrohr) 24 Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann $^3/_4$ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich tiefbraun und scheidet ein schwarzes Harz ab. Man schüttelt nach dem Erkalten den ganzen Kolbeninhalt mit Eiswasser durch, hebt die Benzolschicht ab und destilliert das Benzol ab. Dabei bleibt das rohe o-Nitrodiphenylmethan als ein nicht unzersetzt destillierendes, dunkles, schweres Öl zurück.

Das so erhaltene Rohprodukt muß sofort weiter verarbeitet werden. (Es ist zweckmäßig, so zu arbeiten, daß zwischen Beginn der Erwärmung des obigen Kondensationsgemisches und dem Beginn der Oxydation nicht mehr als 3—4 Stunden liegen.) Zur Oxydation wird 1 Teil des rohen o-Nitrodiphenylmethans in ca. 2 Teilen Eisessig gelöst und dann innerhalb 5—6 Stunden mit 2 Teilen Chromsäure, in Eisessig gelöst, versetzt, wobei die Flüssigkeit stets im Sieden gehalten wird. Hierauf läßt man erkalten und gießt das Reaktionsgemisch in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich eine feste Masse aus, welche mit Wasser gewaschen, mit verdünnter Sodalösung durchgeknetet und dann getrocknet wird. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Die alkoholischen Mutterlaugen werden durch Abdampfen vom Alkohol befreit; sie hinterlassen eine ölige Masse, die hauptsächlich aus unverändertem o-Nitro diphenylmethan besteht und noch einmal wie oben oxydiert wird.

Ausbeuten: 440 g o-Nitrobenzylchlorid liefern ca. 620 g rohes o-Nitrodiphenylmethan; dieses ergibt 460 g rohes Nitrobenzophenon, aus dem beim Umkristallisieren als erste Kristallisation 260 g reines, als zweite Kristallisation 44 g fast reines o-Nitrobenzophenon erhalten werden.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 105°. Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol.

m-Nitrobenzophenon,

5 g m-Nitrobenzoylchlorid (s. S. 626) werden nach Geigy nnd Königs[1]) in 4—5 Teilen reinen Benzols gelöst und unter Erwärmen im Wasserbade am Rückflußkühler allmählich mit 10 Teilen gepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid versetzt. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Salzsäureentwicklung träge und zugleich färbt sich der

1) Ber. 18 (1885) 2401.

Kolbeninhalt dunkelbraun. Man kocht noch etwa 10 Minuten, gießt dann unter Umschütteln und Abkühlen in Wasser und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird zur Entfernung etwa gebildeter Nitrobenzoesäure mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Benzols bleibt das m-Nitrobenzophenon in gelblichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln zurück. Es wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Gelbliche Nadeln vom Schmp. 94—95°.

p-Nitrobenzophenon,

$$C_6H_5-C(=O)-C_6H_4-NO_2$$

p-Nitrobenzophenon läßt sich nach P. Carré[1]) durch Kondensation von p-Nitrobenzoylchlorid (s. unten) und Benzol mittels Aluminiumchlorid in einer der Gewinnung von m-Nitrobenzophenon ganz analogen Weise darstellen. Ausbeute: 82—83% der theoretischen.

Das zu dieser Synthese notwendige p-Nitrobenzoylchlorid wird zweckmäßig nach H. Meyer[2]) in der Weise gewonnen, daß man p-Nitrobenzoesäure (s. S. 578) einige Stunden mit der 5fachen Menge Thionylchlorid am Rückflußkühler erhitzt, das überschüssige Thionylchlorid dann abdestilliert und den Rückstand aus Ligroin umkristallisiert Schmp. 75°.

Eigenschaften: p-Nitrobenzophenon kristallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Benzol.

o-Amidobenzophenon,

$$C_6H_5-C(=O)-C_6H_4-NH_2$$

Nach Gabriel und Stelzner[3]) läßt sich o-Nitrobenzophenon leicht in folgender Weise reduzieren: Man trägt 20 g der Nitroverbindung in eine heiße Lösung von 70 g kristallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm rauchender Salzsäure unter Umschütteln portionsweise ein, wobei der Körper unter lebhaftem Aufkochen der Flüssigkeit in Lösung geht. Die

[1]) Bull. [4] 5 (1909) 281.

[2]) Monatsh. 22 (1901) 426.

[3]) Ber. 29 (1896) 1303.

noch heiße Lösung erstarrt sehr bald zu einem gelblichen Kristallbrei. welcher ans dem Zinndoppelsalz des Amidoketons besteht. Man rührt ihn mit 60 ccm starker Salzsäure an, saugt ihn ab und wäscht ihn mit ca. 15 proz. Salzsäure aus. Die heiße wässerige Lösung des Doppelsalzes gibt beim Zusatz von Kalilauge gelbe Öltropfen, die bald erstarren (ca. 14 g); durch Umkristallisieren aus 96proz. Alkohol erhält man reines o-Amidobenzophenon.

Eigenschaften: Gelbe verfilzte Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 87°. Wenig löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Äther.

m-Amidobenzophenon,

$C_6H_5-CO-C_6H_4-NH_2$ (m)

Nach Geigy und Königs[1]) wird m-Nitrobenzophenon (s. S. 550) in Alkohol gelöst und mit einer wässerigen salzsauren Lösung von Zinnchlorür gekocht, bis beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein Nitrokörper mehr ausgeschieden wird. Die Lösung wird nach dem Verjagen des Alkohols verdünnt, das beim Stehen sich ausscheidende, schön kristallisierte Zinndoppelsalz in Wasser gelöst und mit Natronlauge zersetzt. Man extrahiert mit Äther, entzieht demselben die Amidoverbindung durch verdünnte Salzsäure, fällt das Produkt mit Natronlauge aus und kristallisiert es aus viel heißem Wasser um.

Eigenschaften: Gelbe verfilzte Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 87°. Schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und in Äther. Das Chlorhydrat schmilzt bei 187°; es ist in verdünnter Salzsäure ziemlich schwer löslich und kristallisiert daraus in langen farblosen Nadeln. Durch Wasser wird es hydrolytisch zersetzt.

p-Dimethylamidobenzophenon,

$C_6H_5-CO-C_6H_4-N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

p-Benzoyldimethylanilin

Nach Döbner[2]) wird Malachitgrün durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° glatt in Dimethylanilin und Benzoyldimethylanilin zerlegt. Zur Isolierung des letztgenannten Spaltungs-

[1]) Ber. 18 (1885) 2401.
[2]) Ann. 217 (1883) 257.

produktes wird die gelbbraune, salzsaure Lösung mit einer reichlichen Menge Wasser vermischt, welches einen farblosen, allmählich sich kristallinisch zusammenballenden Niederschlag erzeugt. Durch Ausschütteln mit Äther wird derselbe aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers das Benzoyldimethylanilin. Dasselbe wird aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Große, farblose Blätter vom Schmp. 90°. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Alkohol und in Äther. Löslich in konz. Mineralsäure; wird aus der Lösung durch Wasserzusatz wieder gefällt.

p, p'-Tetramethyldiamidobenzophenon,

$$(H_3C)_2N-C_6H_4-\underset{\overset{\|}{O}}{C}-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

Michlers Keton

Man leitet nach Michler[1]) in eine abgewogene Menge Dimethylanilin unter öfterem Umschütteln Phosgen, bis die Gewichtszunahme der Aufnahme von 1 Mol. Phosgen entspricht. Das Reaktionsprodukt wird hierauf zur Entfernung von noch vorhandenem Dimethylanilin mit Wasser gekocht, wobei das Keton, noch verunreinigt mit einem blauen Farbstoff, sich ausscheidet. Durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natronlauge wird die Base in hellen Flocken erhalten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol und Auswaschen der Kristalle mit kaltem Alkohol erhält man die Verbindung rein.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen vom Schmp. 172 bis 172,5°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther.

o-Oxybenzophenon,

$$C_6H_4(OH)-CO-C_6H_5$$

Die Darstellung von o-Oxybenzophenon geschieht nach Ullmann und Goldberg[2]) dadurch, daß man Methyläthersalicylsäurechlorid und Benzol mittels Aluminiumchlorid in Reaktion bringt. Dabei ist es nicht

[1]) Ber. 9 (1876) 1900.

[2]) Ber. 35 (1902) 1811.

notwendig, das organische Chlorid erst durch Destillation zu reinigen, sondern vorzuziehen, aus dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Methyläthersalicylsäure den größten Teil des gebildeten Phosphoroxychlorides im Vakuum bei ca. 100° abzudestillieren und den Rückstand direkt für die Kondensation zu verwenden.

Das aus 20 g Methyläthersalicylsäure dargestellte rohe Chlorid (s. S. 626) wird in 100 g thiophenfreiem Benzol gelöst und in der Kälte mit 20 g in einer warmen Reibschale gepulverten Aluminiumchlorids versetzt. Wenn die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird während $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad zur Beendigung der Reaktion erwärmt. Hierauf wird unter Zusatz von Eiswasser und wenig verdünnter Salzsäure die Aluminiumdoppelverbindung zersetzt und die schwach gelb gefärbte Benzollösung, nach dem Abtrennen von der wässerigen Flüssigkeit, zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Benzols aus der getrockneten Lösung hinterbleiben 20 g eines gelben, in Alkali völlig löslichen Oles, das entweder durch Rektifikation im Vakuum oder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gereinigt werden kann. Letztere Methode beansprucht etwas mehr Zeit, liefert aber sofort ein völlig reines Produkt. Ausbeute 17 g.

E i g e n s c h a f t e n : Schöne, dicke Kristalle (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 39°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Verdünnte Natronlauge löst mit gelber Farbe.

m-Methoxybenzophenon,

C_6H_5—CO—C_6H_4—OCH_3 (m)

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht nach U l l m a n n und G o l d b e r g [1]) ganz analog derjenigen von o-Oxybenzophenon. Dabei ist bemerkenswert, daß in diesem Falle die Methoxylgruppe durch das Aluminiumchlorid nicht verseift wird.

Bei der Kondensation des Chlorides der m-Methoxybenzoesäure (s. S. 626) mit Benzol und Aluminiumchlorid erhält man ausschließlich m-Methoxybenzophenon. Dasselbe wird durch Destillation gereinigt.

E i g e n s c h a f t e n : Gelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 342—343° (unter 730 mm Druck), die langsam zu großen weißen Kristallen vom Schmp. 37° erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol nnd Benzol.

[1]) Ber. 35 (1902) 2813.

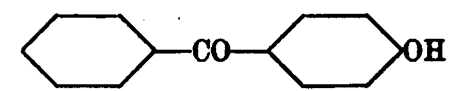
p-Methoxybenzophenon,

—CO— OCH$_3$

p-Methoxybenzophenon wird nach Ullmann und Goldberg[1]) ganz analog der Metaverbindung dargestellt.

Eigenschaften: Große, durchsichtige Prismen vom Schmp. 61—62°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

p-Oxybenzophenon,



p-Oxybenzophenon wird nach Döbner[2]) in folgender Weise dargestellt:

30 g Phenol werden mit 45 g Benzoylchlorid in einem mit Luftkühler versehenen Kolben bis znr Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt, wodurch das bei 69° schmelzende, in farlosen Blättern kristallisierende Phenylbenzoat entsteht.

Sobald die Bildung des Phenylbenzoats vollendet ist, werden abermals 45 g Benzoylchlorid zugesetzt; das Gemisch wird allmählich im Ölbad auf 180° erwärmt. Beide Substanzen wirken bei dieser Temperatur nicht aufeinander ein; man setzt nun eine Messerspitze vollkommen trokkenem Chlorzinks hinzu, welches sofort eine lebhafte Salzsäurebildung hervorruft. Die Temperatur soll mehrere Stunden 180° betragen. Sobald die Salzsäureentwicklung anfängt schwächer zu werden oder ganz aufhört, wird der Zusatz von Chlorzink jedesmal erneuert. Bleibt schließlich der Zusatz von Chlorzink ohne Einwirkung, so gießt man die dunkel gefärbte Masse in Alkohol, aus dem sich alsbald die Blättchen von Benzoylphenolbenzoat C_6H_5-CO-$C_6H_4O \cdot COC_6H_5$ abscheiden, einer Verbindung, die durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol, in dem sie weit schwerer löslich als Phenylbenzoat ist, leicht gereinigt werden kann. Die alkoholische Lösung des Benzoylphenolbenzoats oder auch des Rohprodukts wird mit der genügenden Menge Ätzkali (ca. 50 g) versetzt und mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis eine vom Alkohol befreite Probe sich klar in Wasser auflöst. Der Alkohol wird hierauf abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Es scheidet sich das p-Oxybenzophenon als kristallinischer Nieder-

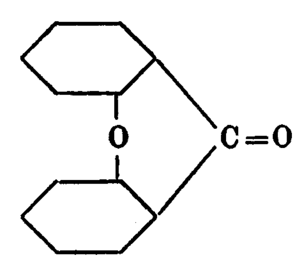
[1]) Ber. 35 (1902) 2814.

[2]) Ann. 210 (1881) 249.

schlag ab, während das benzoesaure Kalium in Lösung bleibt. Ersteres wird abfiltriert; der Lösung werden noch kleine Mengen desselben durch Äther entzogen. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird das p-Oxybenzophenon rein erhalten.

Eigenschaften: Farblose, glänzende Blättchen (aus Alkohol) oder derbe, beiderseits zugespitzte Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 134°. Destilliert bei hoher Temperatur ohne erhebliche Zersetzung. Wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

Xanthon,



Man erhitzt nach Gräbe[1]) 100 g Salol in einem Fraktionierkolben mit langem Hals und weiter seitlichen Ansatzröhre im Sandbad oder auf dem Drahtnetz 6—7 Stunden zu gelindem Sieden. Dabei destilliert das abgespaltene Phenol langsam ab. Das Ende der Reaktion kann man an der Menge des übergegangenen Phenols erkennen; wenn dieselbe 35—40 g beträgt, destilliert man den im Kolben befindlichen Rückstand. Das zuerst übergegangene Phenol enthält gewöhnlich geringe Mengen Xanthon, die man durch Auflösen des Phenols oder durch Fraktionieren gewinnen kann. Die Hauptmenge des Xanthons wird mit Natronlauge auf dem Wasserbad erwärmt und so vom anhängenden Phenol befreit.

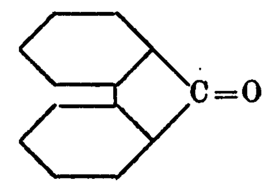
Zur völligen Reinigung ist es nicht notwendig, die ganze Menge in Alkohol zu lösen, sondern man erwärmt die Substanz mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol einige Zeit am Rückflußkühler und entfernt so die Verunreinigungen.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 173—174°. Destilliert unzersetzt bei 350°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser und Ligroin. Siedender Alkohol löst 8,5%, kalter Alkohol 0,7%. Wenig löslich in Äther und Benzol, etwas leichter in Chloroform.

---

[1]) Ann. 254 (1889) 281.

Fluorenon,



Man erhitzt nach Gräbe und Rateanu[1]) 100 g technisches Fluoren mit 300 g grob zerstoßenem Natriumbichromat und 375 g Eisessig in einem geräumigen Kolben unter häufigem Umschütteln 3 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden. Anfangs muß das Erhitzen mit einiger Vorsicht geschehen, damit die einsetzende Reaktion nicht zu heftig wird. Nach Ablauf der angegebenen Zeit gießt man das Reaktionsprodukt in Wasser. Die ausgeschiedene Substanz wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bis dasselbe farblos abläuft, und getrocknet. Dann löst man das Produkt in Äther, wobei ein pulverförmiger, farbloser Rückstand hinterbleibt. Die ätherische Lösung wird, wenn nötig, noch mit Natriumsulfat (nicht mit Calciumchlorid, das eine unlösliche Anlagerungsverbindung gibt) getrocknet und eingedampft. Das hinterbleibende Produkt wird durch Destillation aus einer Retorte gereinigt und, falls nötig, noch aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Große gelbe rhombische Tafeln (aus Alkohol) vom Schmp. 83,5—84°. Sdp. 341°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

3-Aceto-1-naphthol,

Die Darstellung von 3-Aceto-1-naphthol erfolgt nach H. Erdmann[2]) in folgender Weise:

Man beschickt kleine Retorten mit je 20 g trockener β-Benzallävulinsäure (s. S. 606) und erhitzt sie nacheinander rasch auf freier Flamme. Die Säure schmilzt und gerät in ein lebhaftes Sieden, indem sich Wasser und Kohlensäure gasförmig verflüchtigen und bald auch ein helles, beim Erkalten größtenteils kristallinisch erstarrendes Öl übergeht. Man sammelt die Destillate in einer möglichst großen Vorlage (2 Liter), da sonst Verluste entstehen, indem die gasförmigen Produkte die flüssigen bzw. festen in Form eines dicken, weißen, zum Husten reizenden Qualmes

[1]) Ann. 279 (1894) 258.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

mit sich fortreißen. Das gesammelte Produkt von 15 Destillationen versetzt man mit viel sehr verdünnter Natronlauge und Äther, wobei es leicht in Lösung geht, trennt die alkalische Flüssigkeit von dem Äther und fällt das Aeetonaphtholnatrium durch Eintragen von Kochsalz. Der gelbe kristallinische Niederschlag wird abgesaugt und in heißem Wasser gelöst. In das Filtrat leitet man einen kräftigen Kohlensäurestrom ein, wodurch das 3-Aceto-1-naphthol kristallinisch gefällt wird. Ausbeute gegen 100 g. Zur Reinigung führt man das Acetonaphthol in sein Oxin über und zersetzt dieses dann mit Salzsäure. Man verfährt dabei folgendermaßen:

Man bringt 20 g Acetonaphthol mit 4 Liter heißem Wasser und 6,2 g Ätzkali in Lösung und gibt eine Lösung von 9,2 g salzsaurem Hydroxylamin in 400 ccm Wasser unter Umschütteln zu. Es scheidet sich zunächst unverändertes Acetonaphthol in feinen Kriställchen ab, nach $^{1}/_{2}$stündigem schwachen Sieden ist jedoch diese Ausscheidung wieder verschwunden und bis auf ein ganz geringes, dunkel gefärbtes, schmieriges Sediment ist alles klar in Lösung gegangen. Zu der filtrierten Lösung gibt man 20 ccm konz. Salzsäure hinzu und kocht auf; beim Erkalten scheidet sich das 3-Aceto-1-naphthol vollkommen frei von Verunreinigung in fast farblosen Prismen ab.

E i g e n s c h a f t e n : Lange, derbe, gelbliche Nadeln oder Prismen vom Schmp. 173—174°. Leicht löslich in Eisessig und in Alkohol, ziemlich schwer löslich in den meisten anderen organischen Solventien.

4-Aceto-1-naphthol,

OH

$COCH_3$

Nach H. E r d m a n n [1]) kocht man 100 g α-Naphthol, 100 g Eisessig und 100 g wasserfreies Chlorzink 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Dann destilliert man den größten Teil des Eisessigs ab und gießt den Rückstand in Wasser. Das ausgefallene Produkt löst man in viel sehr verdünnter heißer Natronlauge, wobei viel teeriger Farbstoff zurückbleibt, und trägt in das gelbe alkalische Filtrat pro 1 Liter etwa 250 g festes Kochsalz ein. Das gefällte Acetonaphtholnatrium wird abgesaugt, in heißem Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt. Das ausgefallene Acetonaphthol kristallisiert man aus Alkohol um.

E i g e n s c h a f t e n : Sechsseitige, blaßgrüne Prismen vom Schmp. 103°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Phenylbiphenylketon,

p-Phenyl-benzophenon

Zur Darstellung von Phenylbiphenylketon verfährt man nach Schlenk[1]) folgendermaßen:

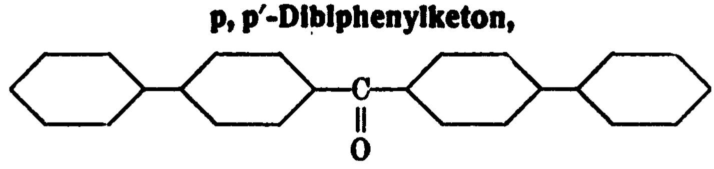
300 g Biphenyl werden auf dem Wasserbade mit 200 g gepulvertem wasserfreien Aluminiumchlorid zusammengeschmolzen. Zu der Flüssigkeit läßt man unter fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise 100 g Benzoylchlorid zulaufen und setzt das Erhitzen noch etwa 3 Stunden fort. Nach Ablauf dieser Zeit gießt man das dunkelbraunrote Reaktionsprodukt noch warm auf Eis, das sich in einer großen Schale befindet. Die erstarrte Substanz wird darauf zur vollkommenen Entfernung des Aluminiumchlorids mit viel verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Schmelzen wiederholt kräftig durchgeschüttelt, wobei es eine helle, gelbgraue Färbung annimmt. Nun läßt man erkalten, gießt von der erstarrten Substanz ab und wäscht mit Wasser nach. Zur Entfernung der Hauptmenge des eingeschlossenen Wassers schmilzt man das Produkt wiederholt in einer Schale auf dem Wasserbade um. Alsdann wird die Substanz in einer großen Reibschale zerrieben und mit Benzol unter gelindem Erwärmen aufgenommen. Die benzolische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert, worauf man das Benzol abdestilliert. Der hinterbleibende Rückstand wird aus einer Retorte destilliert. Es geht zunächst (bei ca. 250°) das überschüssige Biphenyl, dann (bei ca. 350°) das Keton über. In der Retorte hinterbleibt ein Rückstand, aus dem nichts Brauchbares mehr zu isolieren ist.

Zur Reinigung wird das Keton aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute ca. 100 g.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen vom Schmp. 106°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Reichlich löslich in Benzol, weniger in Äther.

p, p'-Dibiphenylketon,



p, p'-Diphenyl-benzophenon

Das Keton wird am besten nach einer Methode von Adam[2]) in folgender Weise dargestellt:

[1]) Privatmitteilung. — [2]) Ann. Chim. Phys. (6) 15 (1888) 258.

Man löst 150 g Biphenyl in 450 g trockenem Schwefelkohlenstoff und fügt dazu 150 g gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid. In diese Flüssigkeit leitet man unter häufigem Umschütteln und Anwendung eines Rückflußkühlers 100 g Phosgen als Gas ein und läßt nun die Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen. Dann destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab, versetzt den Rückstand mit Eis und verdünnter Salzsäure, zerreibt das Reaktionsprodukt recht gründlich in einer großen Reibschale, behandelt es nochmal mit verdünnter Salzsäure, wäscht mit Wasser nach, preßt ab und trocknet die Substanz auf Tontellern. Dann extrahiert man mit kochendem Toluol und kristallisiert das aus dem Toluol wieder ausgeschiedene Rohprodukt aus Xylol um.

Eigenschaften: Kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 229°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und in siedendem Xylol. Wenig löslich in Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Äther.

β-Benzpinakolin,

$$(C_6H_5)_3\equiv C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Die Darstellung von β-Benzpinakolin geschieht durch Reduktion von Benzophenon zu Benzpinakon und Umlagerung desselben zum Pinakolin.

Die Reduktion geschieht mit guter Ausbeute nach Zagumenny[1]) in folgender Weise: Man kocht $^1/_4$ Stunde lang unter häufigem, lebhaftem Schütteln ein Gemisch von 1 Teil Benzophenon, 2 Teilen Zinkstreifen und 10 Teilen 80proz. Essigsäure, gießt die Lösung dann ab, läßt erkalten und saugt die abgeschiedenen Kristalle ab. Das Filtrat behandelt man noch einige Male in gleicher Weise. Das ausgeschiedene Benzpinakon wird gesammelt und zur Entfernung vorhandenen Zinkacetats mit stark verdünnter Essigsäure ausgezogen. Den Rückstand kristallisiert man aus kochendem Eisessig um.

Zur Überführung des Pinakons in das Pinakolin setzt man zur Lösung von 1 Teil Benzpinakolin in 14 Teilen kochendem Eisessig tropfenweise $^1/_4$ Volumen konz. Salzsäure hinzu, fällt dann mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Wasser und filtriert nach 1stündigem Stehen. Zur Reinigung kristallisiert man aus Alkohol um.

Eigenschaften: Feine Nädelchen vom Schmp. 181°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, ziemlich schwer in Äther, fast gar nicht in Ligroin.

[1]) J. russ. phys. chem. Ges. 12 (1880) 429.

Benzoin,

C_6H_5—CH(OH)—CO—C_6H_5

Nach Zincke und Breuer[1]) werden 20 g Cyankalium in 400 ccm Wasser in einem Kolben von 2 Liter Inhalt aufgelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 200 ccm Benzaldehyd in 500 ccm 96proz. Alkohol und erhitzt $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade zum Sieden. Hierbei färbt sich die Flüssigkeit gelb. Sie scheidet beim Erkalten das gebildete Benzoin in Form feiner, fast farbloser Nadeln aus. Die breiartige Kristallmasse wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und mit 50proz. Alkohol ausgewaschen. Die Verbindung ist dann nahezu rein und wird durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol ganz rein erhalten.

Aus dem alkoholischen Filtrat gewinnt man noch etwas Benzoin, wenn man es von neuem unter Zusatz von 10—12 g Cyankalium ca. 15 Minuten im Wasserbade erwärmt. Die aus der erkalteten Flüssigkeit noch ausgeschiedenen Kristalle werden ebenso wie oben beschrieben gereinigt.

Die Ausbeute an Benzoin beträgt 85—90% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 134°. Destilliert oberhalb 320° nicht ganz unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol.

Benzil,

C_6H_5—CO—CO—C_6H_5

Dibenzoyl

Nach der recht guten, klassischen Vorschrift von Zinin[2]) verfährt man folgendermaßen: 30 g Benzoin werden mit 70 g reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,3—1,35) in einem kleinen Rundkolben am Luftkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Einwirkung beginnt sogleich, Dämpfe von Stickstoffdioxyd treten auf und die Benzoinkristalle verwandeln sich in ein rötlich gefärbtes, auf der Salpetersäure schwimmendes Öl. Nach 2—3stündigem Erhitzen ist alles Benzoin oxydiert, wenn man durch häufiges Umschütteln dafür Sorge trägt, daß das Öl mit Salpetersäure in innige Berührung kommt. Nach Beendigung der Reaktion gießt man den Inhalt des Kolbens in Wasser, trennt die ausgeschiedene, schwach gelb gefärbte Kristallmasse durch Filtration und Auswaschen mit Wasser von der Salpetersäure und kristallisiert aus heißem Alkohol um.

[1]) Ann. 198 (1879) 151. — [2]) Ann. 34 (1840) 188.

Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie, wenn man nicht zu große Mengen Benzoin in einer Portion oxydiert.

Eigenschaften: Gelbe rhombische Kristalle vom Schmp. 95°. Siedet bei 346—348° unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Dibenzyl,

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$$

1,2-Diphenyläthan

25 g Benzoin werden nach einem von Clemmensen[1]) angegebenen Verfahren mit 100 g amalgamierten Zinkspänen [dargestellt[2]) durch 1stündiges Stehenlassen derselben unter der doppelten Gewichtsmenge 5proz. Sublimatlösung] und 400 ccm Salzsäure (1 : 1), erwärmt. Unter Wasserstoffentwicklung und Verflüssigung des Benzoins tritt ziemlich heftige Reaktion ein, welche durch häufigen Zusatz kleiner Mengen unverdünnter Säure noch 5 Stunden so im Gang gehalten wird, daß dauernd eine gute Durchmischung der beiden Schichten stattfindet. Zum Schluß wird vom Zink abgegossen und das beim Abkühlen bald erstarrende Dibenzyl abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und destilliert. Die Hauptfraktion geht bei 280—285° über. Ausbeute etwa 18 g, d. i. 84% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose glänzende Spieße vom Schmp. 52° und vom Sdp. 281—282° (unter 758 mm Druck). Leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol.

Benzilhydrazon,

$$C_6H_5—C(=O)—C(=N \cdot NH_2)—C_6H_5$$

Hydrazibenzil; Benzilmonohydrazon

Nach Curtius und Thun[3]) werden 20 g Benzil in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, mit 6 g Hydrazinhydrat (1 Mol.) versetzt und einige Minuten gekocht. Schon nach kurzer Zeit wird die anfangs gelbe Flüssigkeit vollkommen farblos. Nach dem Erkalten, Absaugen und Waschen mit (wenig) Alkohol wird fast die theoretische Menge in weißen Kristallschnppen gewonnen.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 151°. Schwer löslich in Wasser; ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem.

[1]) Ber. 47 (1914) 683. — [2]) Ber. 46 (1913) 1838.

[3]) J. prakt. Chem. (2) 44 (1891) 176.

Azibenzil,

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle O}{\overset{}{C}}-\underset{\displaystyle \overset{\vdots}{N} \atop \vdots \atop N}{C}-C_6H_5$$

Diazo-desoxybenzoin

Die Darstellungen von Azibenzil läßt sich nach einer Methode von Th. Curtius[1]) durch Schütteln einer kalten benzolischen Lösung von Benzilhydrazon (s. oben) mit Quecksilberoxyd leicht ausführen. Die anfangs farblose Lösung der Hydrazoverbindung färbt sich allmählich tief orangerot und hinterläßt nach dem Abfiltrieren des Quecksilber-Quecksilberoxyd-Schlammes einen kristallinisch erstarrenden Rückstand, wenn das Verdunsten des Benzols in der Kälte vorgenommen wird. Beim Umkristallisieren aus trockenem Äther erhält man das Azibenzil in zentimetergroßen, rechteckigen, ziegelroten Tafeln.

Eigenschaften: Ziegelrote Tafeln vom Schmp. 79°. Schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol. Verpufft beim Erhitzen. Über die Bildung von Diphenylketon aus Azibenzil siehe S. 563.

Thiobenzaldehyd, $(C_7H_6S)_n$

I. α-Modifikation

Man leitet nach Klinger[2]) trockenen Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 50 g reinem Benzaldehyd in 300—400 ccm absoluten Alkohols. Die Hauptmenge des geschwefelten Körpers scheidet sich dann flockig ab, und erst gegen das Ende der Operation beginnt die Bildung von Öltröpfchen. Durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol, Waschen mit Natriumkarbonat, Lösen in Benzol oder in Chloroform und Fällen mit Alkohol oder Äther kann der Thioaldehyd in analysierbarem Zustand erhalten werden. Ausbeute 100—110% vom Gewicht des angewandten Aldehyds.

II. β-Modifikation

Die β-Modifikation des Thiobenzaldehyds entsteht als Hauptprodukt bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Benzaldehyd in alkoholischer Salzsäure. Am leichtesten wird sie rein erhalten durch Umwandlung der α-Modifikation in folgender Weise: Man fügt zu einer warmen, konzentrierten benzolischen Lösung von 36 g des α-Produktes $^1/_2$—1 g in Benzol gelösten Jodes. Nach 10—15 Minuten scheiden sich die Kristalle der β-Modifikation ab.

Eigenschaften: Die α-Modifikation bildet ein weißes

[1]) Ber. **22** (1889) 2162. — [2]) Ber. **9** (1876) 1895.

Pulver, das bei 83—85° erweicht. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Chloroform.

Die β-Modifikation kristallisiert aus Benzol in Nadeln, die auf 3 Mol. einfachen Thioaldehyds 1 Mol. Kristallbenzol enthalten; dasselbe entweicht bei 135—140°. Schmp. 225—226° (unter Zersetzung). Leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Benzol, Alkohol und Chloroform.

Tetramethyl-p, p'-diamidothiobenzophenon,

$$(H_3C)_2N-C_6H_4-C(=S)-C_6H_4-N(CH_3)_2$$

Man löst nach Gräbe[1]) 5 g Auramin in Wasser und versetzt die Lösung unter guter Kühlung mit Ammoniak. Die ausgeschiedene Base wird abfiltriert und ausgewaschen, und nachdem die Flüssigkeit möglichst gut abgesaugt ist, noch feucht in 50 ccm 95proz. Alkohol gelöst. Darauf wird zunächst bei Zimmertemperatur Schwefelwasserstoff eingeleitet, nach 2—3 Minuten unter fortgesetztem Einleiten die Temperatur durch Erwärmen auf dem Wasserbade allmählich erhöht und schließlich bis zum Sieden des Alkohols gesteigert. Das Kölbchen ist dabei mit einem Rückflußkühler verbunden. Die Flüssigkeit färbt sich rasch rot, dann beginnt Ausscheidung roter Kristalle und nach $^1/_4$ Stunde ist die Reaktion vollendet. (Bei Anwendung größerer Mengen wird etwa $^1/_2$ Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet.) Nach dem Erkalten filtriert man ab und wäscht die Kristalle mit kaltem Alkohol aus. Ausbeute etwa 3,3 g Thioketon.

Zur Entfernung von Beimengungen wird die so erhaltene, schon fast reine Substanz mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Chloroform digeriert. Das Ungelöste wird abfiltriert und nun mit etwas Alkohol gewaschen. Es zeigt dann den richtigen Schmelzpunkt von 202°.

Eigenschaften: Rubinrote, bläulich glänzende Blätter vom Schmp. 202°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, etwas leichter in Chloroform, reichlich in Eisessig und in Benzol.

Phenylketen,

$$\frac{C_6H_5}{H}>C=CO$$

Die Isolierung von reinem Phenylketen ist bis jetzt noch nicht gelungen. Die Verbindung bildet sich nach Staudinger und Bereza[2])

[1]) Ber. 20 (1887) 3267.

[2]) Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

unter heftiger Reaktion in einer Ausbeute von ca. 13%, wenn man auf eine ätherische Lösung von Phenylchloressigsäurechlorid (75 g in 300 ccm absolutem Äther) Zinkspäne (45 g) einwirken läßt.

Eigenschaften: In reinem Zustand nicht bekannt. Polymerisiert sich rasch zu Diphenyldiketocyclobutan, einem farblosen Körper vom Schmp. 160°.

Diphenylketen,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}>C=CO$$

Diphenylketen erhält man am bequemsten nach folgendem von Staudinger[1]) modifiziertem Verfahren von Schröter[2]):

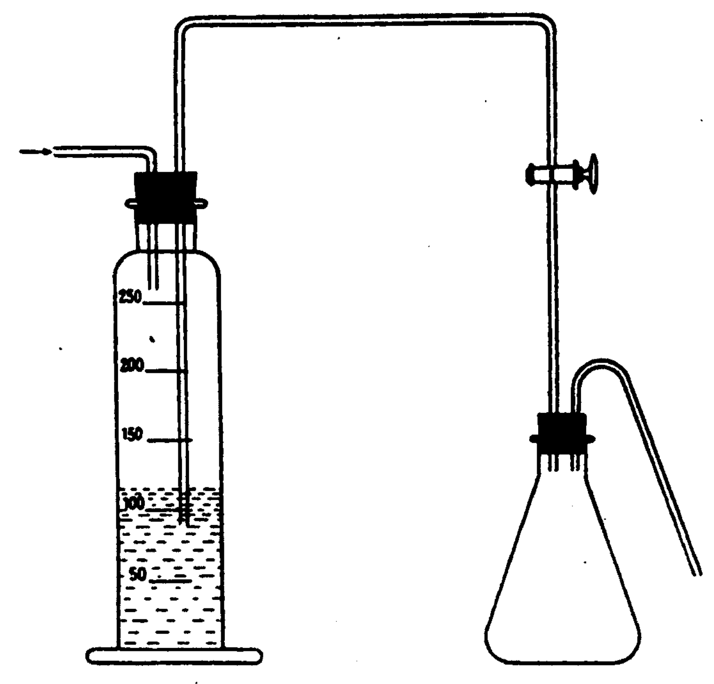


Abb. 22

Eine Suspension von 100 g Benzilhydrazon (s. S. 562) in 400 ccm Benzol wird mit 105 g Quecksilberoxyd ca. 2—3 Stunden mittels einer Turbine gerührt, bis das Hydrazon vollständig in Lösung gegangen ist und sich eine reichliche Menge freien Quecksilbers gebildet hat. Nach dem Filtrieren und Trocken mit Chlorcalcium läßt man die so erhaltene Lösung von Diazodesoxybenzoin (Azibenzil) unter Durchleiten eines Kohlensäurestromes in einen Fraktionierkolben einfließen, der durch ein Ölbad auf

[1]) Ber. 44 (1911) 1619; ferner Staudinger, Die Ketene. Stuttgart 1912. Verlag von F. Enke.

[2]) Ber. 42 (1909) 2336.

ca. 110—120° erhitzt wird. Dabei bildet sich das Keten und gleichzeitig destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand, das Diphenylketen, kann entweder durch Destillation im Vakuum (am besten im Hochvakuum) gereinigt werden — man erhält so das reine Diphenylketen in einer Ausbeute von 60—65% der Theorie — oder das Keten wird in niedrig siedendem Petroläther aufgenommen, wobei geringe Mengen einer schmierigen Substanz zurückbleiben; in vielen Fällen kann die Petrolätherlösung nach dem Filtrieren (unter Luftausschluß) zu Versuchszwecken dienen. Ausbeute an Keten in Lösung ca. 70—80%.

Um aus einem Vorrat von Ketenlösung in einfacher Weise Portionen bekannten Gehaltes zu einzelnen Versuchen entnehmen zu können, dient die abgebildete Vorrichtung. Die Lösung befindet sich in einem Meßzylinder; mittels Kohlensäure, Wasserstoff oder einem anderen indifferenten Gas können abgemessene Mengen der Lösung in das Reaktionsgefäß hinübergedrückt werden, in welchem die Reaktion vorgenommen werden soll. Die Gehaltbestimmung der Lösung geschieht entweder so, daß man eine abgemessene Menge mit Wasser versetzt und die gebildete Diphenylessigsäure dann acidimetrisch feststellt, oder dadurch, daß man durch Zusatz von Anilin Diphenylacetanilid entstehen läßt und dessen Menge durch Wägen ermittelt.

Will man auf weniger reaktionsfähige Körper Diphenylketen ohne Lösungsmittel bei höherer Temperatur einwirken lassen, so empfiehlt es sich, statt des empfindlichen Ketens das beständigere Diphenylketenchinolin anzuwenden. Letzteres wird leicht dadurch erhalten[1]), daß man eine Lösung von ca. 19 g Diphenylketen in 100 ccm Petroläther mit einer Lösung von 10 g Chinolin in 50 ccm Äther vermischt. Nach einigen Stunden scheidet sich das Ketenchinolin (Schmp. 121—122°) in schwach gelb gefärbten Kristalldrusen aus; es wird nach eintägigem Stehen abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Ausbeute ca. 85% der Theorie.

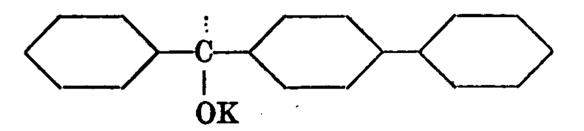
Bei allen Versuchen mit Diphenylketen ist Luft sorgfältig auszuschließen; denn das reine Keten autoxydiert sich bei Berührung mit Luft sogleich unter Verharzung, und auch seine Lösungen werden nach wenigen Minuten infolge Ausscheidung von Autoxydationsprodukten trüb. Diese Autoxydation führt außer zu Benzophenon und Kohlensäure zu einem Gemisch von Ketenoxyden, amorphen weißen Substanzen.

Eigenschaften: Diphenylketen ist eine orangefarbige Flüssigkeit vom Sdp. 146° bei 12 mm Druck; in einer Kältemischung erstarrt es zu gelben Kristallen. Es ist leicht löslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Äther, Benzol, Petroläther. In reinem Zustand ist es sehr beständig und kann bei Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit monatelang unverändert aufbewahrt werden; das gleiche gilt von seinen

[1]) Staudinger, Ann. 356 (1907) 105.

Lösungen in Äther, Benzol oder Petroläther. Die Polymerisation tritt in der Regel erst nach jahrelangem Stehen ein. Über die Luftempfindlichkeit siehe oben.

Phenylbiphenylketonkalium,



Die Darstellung des Phenylbiphenylketonkaliums kann nach einer Vorschrift von Schlenk und Thal[1]) erfolgen.

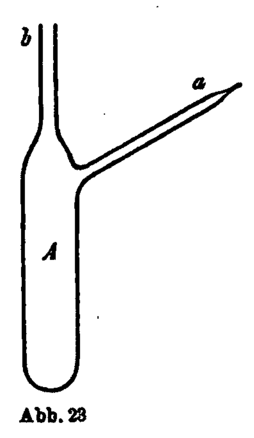


Abb. 23

Wegen der großen Reaktionsfähigkeit der Metallketyle sind bei der Darstellung Luft, Feuchtigkeit und Kohlensäure absolut auszuschließen. Man führt deshalb alle Operationen unter Anwendung eines Stickstoffstromes (Bombenstickstoff) aus, den man zu seiner Reinigung zuerst eine lange Schicht Natronkalk passieren läßt, dann durch Überleiten über reduziertes Kupfer in einer stark erhitzten Quarzröhre von den letzten Spuren Sauerstoff befreit und schließlich noch mittels eines ziemlich großen, mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd beschickten Trockenapparates vollkommen trocknet. Da die Gummischläuche an einen trockenen Gasstrom beständig Feuchtigkeit abgeben, ist es notwendig, an ihrem Ende noch kurze mit Phosphorpentoxyd beschickte Trockenröhrchen anzubringen.

Die Darstellung eines Metallketyls, z. B. des Phenylbiphenylketonkaliums, gestaltet sich nun folgendermaßen: In ein Glasgefäß, wie es Abb. 23 wiedergibt, mit einem Rauminhalt von etwa 150 ccm bringt man 1 g reines und gut getrocknetes Phenylbiphenylketon und etwa 120 ccm mit Natrium ganz frisch getrockneten Äther und verdrängt die

[1]) Ber. **46** (1913) 2843; s. auch Schlenk und Weickel, Ber. **44** (1911) 1183.

Luft vollständig aus dem Gefäß durch Ansetzen des Stickstoffstromes bei *a*. Ist dies geschehen, so fügt man durch die Röhre *b* etwa 1 g Kaliummetall zu, das man unter trockenem Benzol direkt vorher von den anhaftenden Krusten befreit und in dünne Schnitzel zerschnitten hat. Die Flüssigkeit beginnt augenblicklich sich tiefgrün zu färben. Man zieht nun die Röhre *b* vor dem Gebläse zur Kapillare aus, wobei man langsam von *a* aus Stickstoff durch das Gefäß streichen läßt, hemmt dann den Stickstoffstrom durch einen Druck mit dem Daumen auf den Schlauch bei *a* und schmilzt die bei *b* gebildete Kapillare zu. Dann entfernt man den Schlauch bei *a* und schmilzt rasch auch die hier befindliche Kapillare zu.

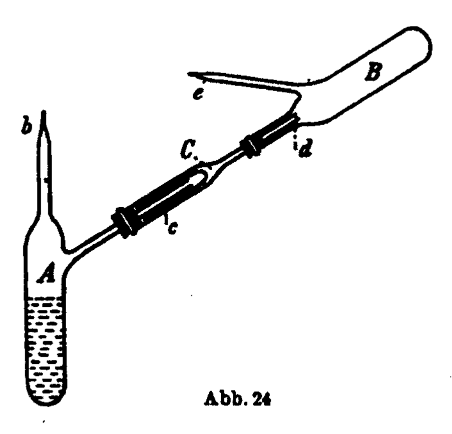


Abb. 24

Das Gefäß A wird nun 4—5 Stunden lang in einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt; man kann dann annehmen, daß das gesamte Keton in die Kaliumverbindung übergeführt ist.

Die Lösung muß nun filtriert werden, was in folgender Weise geschieht: Man ritzt die bei *b* abschließende Kapillare mit dem Glasmesser und zieht den Schlauch der Stickstoffleitung über diese Kapillare und Röhre, so daß er fest auf dem Hals des Gefäßes *A* sitzt. Durch einen kleinen Druck wird dann die Kapillare bei *b* unter dem Schlauch (also unter Luftausschluß) abgebrochen. Dann wird der Ansatz *a* kurz hinter der Kapillare abgeschnitten. Es zirkuliert dann augenblicklich Stickstoff von *b* nach *a* durch das Gefäß, so daß keine Luft eindringen kann.

Das Gefäß *A* wird nun in der aus Abb. 24 ersichtlichen Weise mit einer Filtriervorrichtung *C* verbunden, die aus einem gewöhnlichen Vorstoß besteht und ein nach Art der Soxhlet-Filter gefaltetes Filter *c* enthält. Dieses Filter, das man sich über einem Reagenzglas leicht aus gehärtetem Filtrierpapier falten kann, muß vor seiner Verwendung noch besonders getrocknet werden. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man, bevor man den Apparat zusammensetzt, den Vorstoß *C* samt Filter bei *d* an eine Saugpumpe ansetzt und nun mit einer Bunsen-

flamme so lange über das Glas fächelt, bis das Filtrierpapier im Innern beginnt gelb zu werden.

Indem man längere Zeit durch den ganzen, in der ans der Abbildung ersichtlichen Weise zusammengestellten Apparat von *b* aus Stickstoff streichen läßt, verdrängt man die Luft aus allen seinen Teilen. Dann gießt man durch Neigen der Apparatur die Lösung von *A* durch das Filter hinüber nach *B*. Als sehr zweckmäßig hat sich für diese Manipulation ein Stativkreuz erwiesen, dessen einfache Einrichtung und Handhabung aus Abb. 25 hervorgeht.

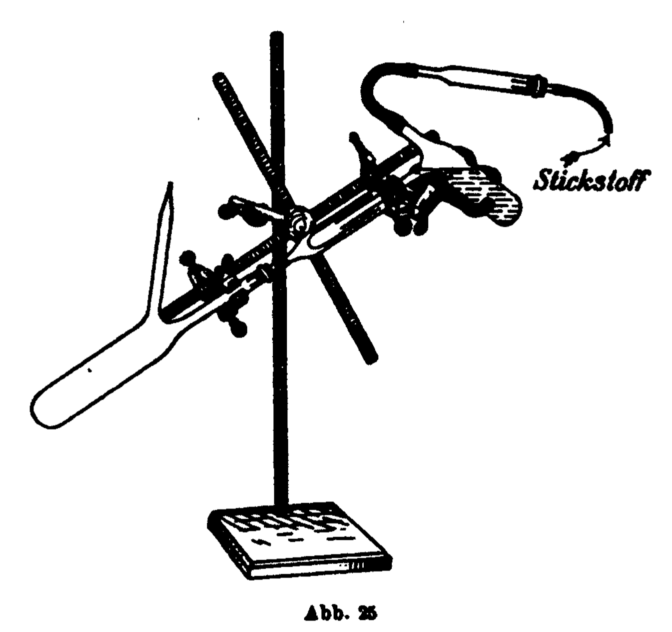


Abb. 25

Hat man nun die filtrierte Metallketyllösung im Gefäß *B*, so setzt man eine zweite Stickstoffleitung (durch Gabelung des Stickstoffstroms hinter den Trockenapparaten zu erhalten) bei *e* an, nimmt *A* und *C* ab und schmilzt das Gefäß *B* ganz in der Weise zu, wie es oben für das Schließen des Gefäßes *A* geschildert wurde.

Man erhält so eine nahezu gesättigte, unter indifferentem Gas vollkommen haltbare Lösung von Phenylbiphenylketonkalium. Beabsichtigt man, das Metallketyl in festem Zustand zu isolieren, so verfährt man ganz ebenso, verwendet aber in diesem Falle auf dieselbe Äthermenge 2 g Keton und 2 g Kalium und schüttelt das Gefäß nur 1 Stunde lang. Es bildet sich dann eine übersättigte Lösung des Metallketyls, die nach dem Filtrieren im Gefäß *B* gewöhnlich im Lauf einiger Tage ein Kristallmagma abscheidet.

Das Isolieren und Trocknen der ausgeschiedenen Substanz geschieht in ganz ähnlicher Weise wie beim Triphenylmethyl (s. dort). Doch er-

weist sich, da das Metallketyl nicht so kompakt kristallisiert wie das Triphenylmethyl, eine kleine Abänderung des Filterapparates notwendig, weshalb auch diese Vorrichtung durch eine Skizze (s. Abb. 26) wiedergegeben ist.

Sie besteht aus zwei aufeinander geschliffenen kleinen Glasglocken G und G_1, zwischen die eine Porzellanfilterplatte eingelegt und ein Papierfilter gespannt werden kann. Ein Gummiring (ein Stück eines weiten, elastischen Schlauches) hält diese Teile zusammen. Die Anwendung der einfachen Vorrichtung ergibt sich ohne weiteres aus der Zeichnung.

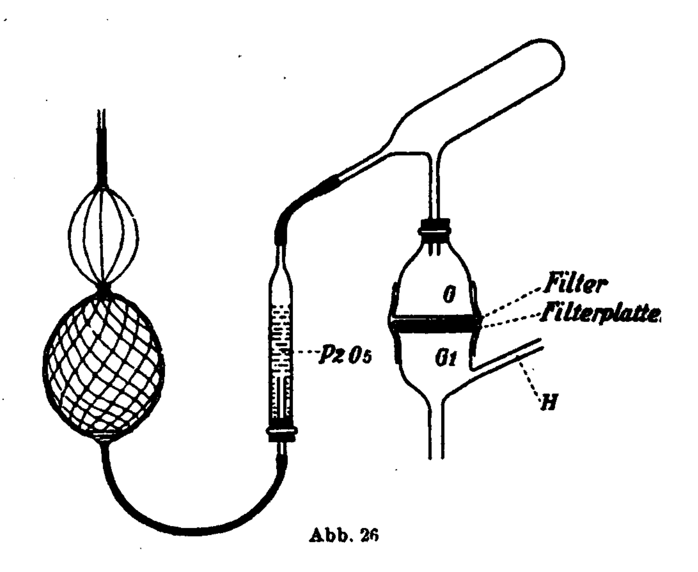


Abb. 26

Der Ansatz H ermöglicht während der Filtration selbst (also in der Zeit, während welcher kein Stickstoff durch den Apparat zirkulieren kann), durch einen Stickstoffstrom zu verhindern, daß von unten Luft an das Filter gelangt und die Substanz verdirbt.

Als sehr zweckmäßig hat sich ferner die Einschaltung des in der Abbildung gezeichneten Systems von 2 Gummibirnen mit Rückschlagventilen[1]) erwiesen; es gestattet, die Mutterlauge aus dem Niederschlag auf dem Filter in sehr einfacher Weise abzupressen, ohne daß man Gefahr läuft, die Substanz mit Luft in Berührung zu bringen, wie das bei Anwendung einer Saugpumpe der Fall wäre.

Hat man die Substanz auf das Filter unter G herübergegossen, so drückt man langsam auf die Gummibirne, wodurch die Filtration sehr beschleunigt und die Mutterlauge recht vollständig entfernt wird. Ist die Mutterlauge vollständig abgelaufen, so drückt man mittels der Ballen noch so lange Stickstoff durch den Filterapparat von G nach G_1, bis die

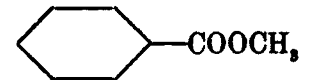
[1]) Man verwendet Gummiballen, wie sie für die Holzbrandmalerei benutzt werden.

Substanz und das Filter eine gewisse Trockenheit erreicht hat und der Stickstoff auch ohne Druck auf die Gummibirne durch den Filterapparat zirkuliert.

Weiterhin geschieht das Trocknen und Isolieren der Substanz ganz so, wie für die Darstellung des Triphenylmethyls (s. dort) angegeben ist.

Eigenschaften: Die ätherische Lösung des Phenylbiphenylketonkaliums ist eine leuchtend grüne Flüssigkeit von enormer Farbintensität. In festem Zustand bildet die Substanz ein dunkles, bronzeglänzendes Pulver. Mit Luft oxydiert sich das trockene Metallketyl so lebhaft, daß meistens Verglimmen eintritt. Die ätherische Lösung entfärbt sich an der Luft momentan unter Bildung von Phenylbiphenylketon und Kaliumsuperoxyd. Mit Wasser wird die Lösung ebenfalls augenblicklich entfärbt, wobei Phenylbiphenylketon und Phenylbiphenylkarbinol entsteht.

Benzoesäuremethylester,



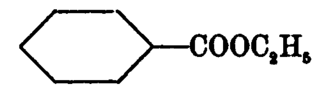
Für die Darstellung von Benzoesäuremethylester gibt H. Erdmann[1]) folgende rationelle Vorschrift:

Eine Mischung von 200 g durch Schmelzen in einer bedeckten Porzellankasserole entwässerter Benzoesäure mit 180 g Methylalkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt; dabei werden in dem Maße, als die Säure in Lösung geht, allmählich noch 300 g geschmolzene Benzoesäure zugegeben. Es bilden sich zwei Schichten; man gießt das Reaktionsprodukt nach einiger Zeit auf Eis, wäscht das abgeschiedene Öl mit Sodalösung, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert.

Ausbeute 400 g innerhalb 10 Grade übergehender Ester.

Eigenschaften: Aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 199° (unter 760 mm Druck) siedet und bei 16,3° das spez. Gew. 1,088 besitzt.

Benzoesäureäthylester,



Zur Darstellung von Benzoesäureäthylester empfiehlt H. Erdmann[1]) folgendes Verfahren:

In einem Dreiliterkolben, welcher mit Steigrohr versehen ist, werden zu 1 Liter 96proz. Alkohol rasch 400 g gewöhnliche 95proz. Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch erwärmt sich. Ohne Rücksicht hierauf wird

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

sodann 1 kg geschmolzene (entwässerte), grob gepulverte Benzoesäure eingetragen und das Gemisch 10—12 Stunden auf dem Wasserbad oder Gasofen erwärmt. Nach 1—1½ Stunden ist die Benzoesäure gelöst und es haben sich 2 Schichten gebildet, welche wiederholt kräftig durcheinanderzuschütteln sind. Nach Beendigung der Reaktion trennt man die beiden Schichten. Die untere, aus Schwefelsäure und wenig Ester bestehende Flüssigkeit wird mit 1 Liter Wasser verdünnt; nach dem Absetzen wird der obenaufschwimmende Ester zu der Hauptmenge des Esters, welcher die obere Schicht ausmacht, hinzugefügt. Die ganze Menge des Esters wird nun zur Entfernung des Alkohols und etwaiger Schwefelsäure mit Wasser, dann mit 2½proz. Sodalösung und schließlich noch zweimal mit Wasser ausgewaschen. Der gewaschene Ester wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann fraktioniert. Er geht fast vollständig zwischen 210° und 215° über.

Ausbeute ca. 950 g (etwa 75% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, die bei 212° (unter 760 mm Druck) siedet. Spez. Gew. 1,0502 bei 16°.

o-Chlorbenzoesäure,

—COOH
—Cl

Für die Darstellung von o-Chlorbenzoesäure kommen insbesondere 2 Methoden in Betracht: die Oxydation von o-Chlortoluol und die Behandlung von Anthranilsäure nach der Sandmeyerschen Methode. Nach Gräbe[1]) ist erstere Methode zur Darstellung größerer Mengen vorzuziehen, während letztere die bequemste ist, wenn man nur kleine Mengen darzustellen hat.

I. Aus o-Chlortoluol

Man verfährt nach Gräbe folgendermaßen: 150 g Kaliumpermanganat werden in 2½ Liter Wasser gelöst und mit 100 g o-Chlortoluol unter Zugabe einiger Siedesteinchen 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Zu der etwas erkalteten Mischung fügt man wiederum 75 g Permanganat und nach 2stündigem Kochen nochmals 75 g Permanganat. Nachdem auch die letzte Portion des Oxydationsmittels durch 2stündiges Kochen nahezu vollständig verbraucht worden ist, reduziert man den letzten Rest durch Zugabe von etwas Alkohol und destilliert aus einer Blechflasche ab, so lange noch mit dem Wasser Tropfen unveränderten Chlortoluols übergehen. Der Destillationsrückstand wird vom Mangan-

[1]) Ann. 276 (1893) 54.

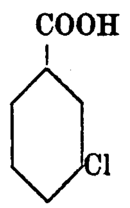
dioxydhydrat abfiltriert, auf 200 ccm eingedampft und heiß mit 150 ccm roher Salzsäure gefällt. Die o-Chlorbenzoesäure wird nach dem Erkalten abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

II. Aus Anthranilsäure

Nach Gräbe werden 20 g kristallisiertes technisches Kupferchlorid mit 9—10 g Kupferdrehspänen, 80 ccm roher Salzsäure und 15—20 ccm Wasser in einem Kolben bis zum Hellwerden erhitzt. Während man die so bereitete Kupferchlorürlösung erkalten läßt, diazotiert man 50 g Anthranilsäure, die man in 250 ccm Wasser und 100 ccm roher Salzsäure gelöst hat, indem man zu dieser sauren, mit etwas Eis versetzten Lösung eine Lösung von 27 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser zufließen läßt. Die abgekühlte Kupferchlorürlösung bringt man mit wenig Wasser und einigen Stücken Eis in einen Porzellanbecher von 1 Liter Inhalt und gießt in dünnem Strahle unter Umrühren die Lösung der o-Diazobenzoesäure hinzu. Es beginnt sofort Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von o-Chlorbenzoesäure, und nach 3- bis 4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktion vollendet. Man saugt die ausgeschiedene o-Chlorbenzoesäure ab (ihr Gewicht beträgt 54—56 g) und kristallisiert sie aus heißem Wasser um. Man erhält so 51—52 g reiner o-Chlorbenzoesäure (die Theorie verlangt 57 g). Die erste Mutterlauge liefert beim Extrahieren mit Äther nur noch 2—2,5 g Säure, lohnt also nicht die Aufarbeitung.

Eigenschaften: Farblose große Nadeln vom Schmp. 138°. (Die Verbindung schmilzt auch schon beim Kochen mit Wasser.) 1 Teil der Säure löst sich in 881 Teilen Wasser von 0°; in heißem Wasser ist die Verbindung leicht löslich, ebenso in Alkohol und Äther. Ferrichlorid liefert bei reinen Präparaten einen gelben Niederschlag und ein farbloses Filtrat; Dunkelfärbung der Flüssigkeit deutet auf Gegenwart von Salicylsäure hin.

m-Chlorbenzoesäure,



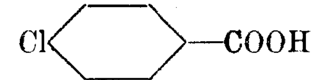
Man kocht nach Erdmann[1]) in einem Kolben 40 g kristallisiertes technisches Kupferchlorid mit 20 g Kupferspänen, 160 ccm roher Salz-

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

säure und 40 ccm Wasser bis zum Hellwerden der anfangs dunkelschwarzgrünen Lösung. Während diese Kupferchlorürlösung erkaltet, bringt man 100 g m-Amidobenzoesäure mit 500 ccm Wasser und 110 g kristallisierter Soda in Lösung. Ferner löst man 54 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser und läßt nun diese beiden Lösungen aus zwei Büretten in eine durch Eisstücke gut gekühlte Mischung von 300 ccm roher Salzsäure und 200 ccm Wasser unter gutem Umrühren einlaufen, wobei sich die Diazoverbindung ausscheidet. Man läßt dieselbe, ohne sie von der Mutterlauge zu trennen, in die erkaltete Kupferchlorürlösung, die sich mit etwas Wasser und Eis in einem Gefäß von reichlich 2 Liter Inhalt befindet, unter gutem Umrühren einlaufen. Es beginnt sofort Stickstoffentwicklung und Ausscheidung von m-Chlorbenzoesäure; nach 3- bis 4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktion vollendet und die m-Chlorbenzoesäure hat sich vollständig ausgeschieden. Man saugt sie ab und reinigt sie durch Umkristallisieren aus Alkohol oder durch Sublimation.

Eigenschaften: Kleine Prismen vom Schmp. 152°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, ferner leicht löslich in Alkohol und in Äther.

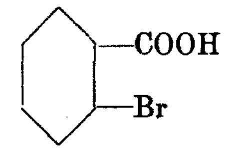
p-Chlorbenzoesäure,



Man erhitzt nach Ullmann[1]) 60 g p-Chlortoluol mit einer Lösung von 150 g Kaliumpermanganat in 3 Liter Wasser 12—15 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann entfärbt man die Lösung mit etwas Alkohol, filtriert das ausgefällte Mangandioxydhydrat ab und fällt die farblose Lösung mit Salzsäure. Die in weißen Flocken ausfallende Säure wird getrocknet und durch Sublimation oder Destillation gereinigt.

Eigenschaften: Glänzende Schuppen vom Schmp. 236°. Leicht löslich in Alkohol und in Äther. In Wasser, auch in siedendem, nur wenig löslich.

o-Brombenzoesäure,



o-Brombenzoesäure läßt sich nach folgender Methode von Gräbe[2]) darstellen: 60 g Kupferdrehspäne werden in einem Kolben mit 20 ccm Brom übergossen. Dazu fügt man 90 g Bromkalium, anfangs vorsichtig in

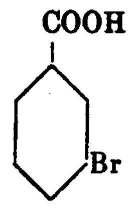
[1]) Am. Chem. J. 16 (1894) 533.
[2]) Ann. 276 (1893) 56.

kleinen Portionen unter Kühlung. Sobald alles Bromid zugegeben ist, setzt man noch 20 ccm Schwefelsäure und 20 ccm Wasser zu und kocht am Rückflußkühler, bis eine Probe der dunkelbraunen, undurchsichtigen Flüssigkeit durch Wasser weiß und vollständig gefällt wird.

Während die Lösung noch kocht, löst man 100 g Anthranilsäure in 50 ccm konz. Schwefelsäure und läßt unter gutem Umrühren in die erkaltete und durch Eiszugabe auf 0° gebrachte Lösung eine Lösung von 55 g Natriumnitrit in 400 ccm Wasser einfließen. Diese Diazolösung gießt man sofort zu der erkalteten Kupferbromürlösung, die man mit etwas Wasser in einen Porzellanbecher gebracht hat, rührt tüchtig um und läßt einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man saugt die ausgeschiedene Säure ab und kristallisiert sie aus Wasser um. Man erhält so 130 g rohe bzw. 120 g reine o-Brombenzoesäure.

Eigenschaften: Lange farblose Nadeln vom Schmp. 150°. Leicht löslich in siedendem Wasser sowie in Alkohol, Äther und Chloroform.

m-Brombenzoesäure,



Die Darstellung von m-Brombenzoesäure geschieht zweckmäßig in folgender von Wheeler und Farland[1]) angegebenen Weise:

20 g Benzoesäure, versetzt mit 6 g Eisendraht, werden in einem Kolben mit Rückflußkühler im Metallbad erhitzt. Ist die Temperatur auf etwa 170° gestiegen, so läßt man tropfenweise 48 g Brom hinzulaufen, wobei man die Temperatur allmählich bis auf 260° steigert. In etwa $1^1/_2$ Stunden soll die Bromzugabe beendet sein. Die entstandene Masse bringt man nach ihrem Erkalten in verdünnte Natronlauge, filtriert die gebildete Lösung von den Eisenrückständen ab und scheidet dann die m-Brombenzoesäure mittels Salzsäure aus. Um ein ganz reines Produkt zu gewinnen, wird das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Zwischen 280° und 300° geht m-Brombenzoesäure über (20 g), deren letzte Reinigung durch Umkristallisieren aus 50proz. Alkohol erfolgen kann.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 152—153°. Destilliert unzersetzt oberhalb 280°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in Äther.

---

[1]) Am. Chem. J. 19 (1897) 364.

o-Nitrobenzoesäure,

(Strukturformel: Benzolring mit —COOH und —NO_2 in ortho-Stellung)

I. Aus o-Nitrotoluol

Für die Oxydation von o-Nitrotoluol zur Nitrobenzoesäure empfiehlt H. Erdmann[1]) folgendes Verfahren:

110 ccm o-Nitrotoluol werden mit 500 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 in einem Literkolben, der in einem gut schließenden Stopfen einen Kühler trägt, gemischt und in dieser Mischung 2—3 Tage lang in gelindem Sieden erhalten. Beim Erwärmen geht das Nitrotoluol rasch in Lösung. Die beim Kochen aus dem oberen Kühlerende reichlich entweichenden Stickoxyde leitet man in einen gut wirkenden Abzug. Wenn die Oxydation vollendet ist, erstarrt der Kolbeninhalt beim Erkalten zu einer nicht mehr von Öltröpfchen durchsetzten Kristallmasse, welche auf Asbest abgesaugt, zur völligen Reinigung in 1—2 Liter heißem Wasser suspendiert und durch Einleiten von Dampf in Lösung gebracht wird, wobei sich etwa noch anhaftende Spuren von o-Nitrotoluol rasch mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erkalten der filtrierten Lösung kristallisiert die o-Nitrobenzoesäure in Prismen aus.

II. Aus Benzoesäure

Die bei der Darstellung von m-nitrobenzoesaurem Barium (s. S. 577) erhaltenen Mutterlaugen werden zur Kristallisation eingedampft, wobei sich das noch in Lösung befindliche Salz der meta-Verbindung mit dem der ortho-Verbindung gemischt in Warzen abscheidet. Die Ausscheidung wird auf einem Filter gesammelt und in einer Reibschale mit kaltem Wasser zerrieben, wobei das o-Salz in Lösung geht. Das Filtrat von der hinterbleibenden m-Verbindung wird mit dem vom rohen Gemisch stammenden Filtrat vereinigt, die Lösung mit dem doppelten Volumen heißen Wassers und dann mit 250 ccm konz. Salzsäure versetzt. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Wasser.

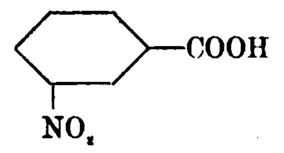
Die Ausbeute beträgt etwa 140 g o-Nitrobenzoesäure (aus 600 g Benzoesäure).

Eigenschaften: Farblose trikline Prismen, die bei 147° schmelzen. 1 g der Säure löst sich in 164 g Wasser von 16,5°. Die Säure schmeckt intensiv süß und ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Ihr Bariumsalz kristallisiert mit 3 Mol. Kristallwasser in gelben, triklinen Prismen, die sich in Wasser leicht lösen.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

m-Nitrobenzoesäure,



H. Erdmann[1] empfiehlt folgendes Verfahren:

Man vermischt 600 g gepulvertes Kaliumnitrat mit 300 g gepulverter, vorher durch Schmelzen getrockneter Benzoesäure und trägt dieses Gemisch unter beständigem Rühren allmählich in 750 ccm Schwefelsäuremonohydrat ein, das auf 70° erwärmt ist. Die Geschwindigkeit des Eintragens ist so zu regeln, daß die Temperatur von 80° nicht überstiegen wird. Ist alles eingetragen, so erhöht man durch Wärmezuführung die Temperatur auf 90° und setzt das Rühren solange fort, bis sich das Nitrierungsprodukt als Ölschicht auf der Oberfläche der Schwefelsäure abgeschieden hat. Beim Erkalten erstarren beide Schichten, lassen sich aber leicht voneinander trennen. Die untere, aus Kaliumbisulfat und überschüssiger Schwefelsäure bestehende wird entfernt. Den oberen Kristallkuchen wäscht man mit kaltem Wasser; zur vollständigeren Entfernung der Schwefelsäure schmilzt man ihn zweimal mit wenig Wasser um. Dann unterwirft man die Substanz einer Behandlung mit Wasserdampf, um etwa unnitriert gebliebene Benzoesäure abzutreiben. (Wenn die Nitrierung gut gelungen ist, geht nichts über.)

Das durch die Nitrierung entstandene Produkt ist ein Gemisch von viel m-Nitrobenzoesäure mit weniger o-Nitrobenzoesäure und ganz wenig der p-Verbindung. Die Isolierung der m-Verbindung läßt sich auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres Bariumsalzes in kaltem Wasser durchführen. Man versetzt das Gemisch mit einigen Litern Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt Bariumhydroxyd (etwa 750 g) hinzu, bis die Flüssigkeit gerade alkalische Reaktion zeigt. Dann bringt man das Volumen durch Wasserzusatz auf 15 Liter und erhitzt wieder, wodurch Lösung der Salze erreicht wird. Man filtriert nun mittels eines Heißwassertrichters. Beim Erkalten scheidet sich reines m-nitrobenzoesaures Barium, nadelförmig kristallisiert, aus. (Über die Verarbeitung der Mutterlauge auf o-Nitrobenzoesäure s. S. 576.)

Zur Darstellung freier m-Nitrobenzoesäure kocht man das gepulverte Bariumsalz mit Salzsäure, saugt nach dem Erkalten die m-Nitrobenzoesäure ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und kristallisiert sie aus Wasser um. Die Ausbeute beträgt etwa 250 g.

Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Tafeln vom Schmp. 141 bis 142°. 1 Teil der Säure löst sich in 425 Teilen Wasser von 16,5°, in

[1] Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

10 Teilen Wasser von 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Das Bariumsalz kristallisiert mit 4 Mol. Kristallwasser in glänzenden Nadeln, die in 265 Teilen kalten und in 19 Teilen siedenden Wassers löslich sind.

m-Nitrobenzoesäure schmilzt unter heißem Wasser zu einem Öl (Unterschied von p-Nitrobenzoesäure).

p-Nitrobenzoesäure,

O_2N—⟨⟩—COOH

Nach Schlosser und Skraup[1]) wird p-Nitrobenzoesäure aus p-Nitrotoluol unter Einhaltung folgender Arbeitsbedingungen dargestellt: 50 g reines p-Nitrotoluol werden mit einem Gemisch von 250 g Chromsäureanhydrid, 110 g konz. Schwefelsäure und 450 g Wasser 18 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dieser Zeit ist das Toluol vollständig verschwunden und nahezu rein weiße Säure gebildet. Man saugt das Reaktionsprodukt ab, wäscht es sorgfältig aus und kristallisiert aus Eisessig um.

Eigenschaften: Blättchen (aus Wasser) vom Schmp. 238°. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Äther; reichlich löslich in heißem Eisessig.

3,5-Dinitrobenzoesäure,

COOH

O_2N— —NO_2,

Nach Shukoff[2]) werden 50 g Benzoesäure in 500 g konz. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten fügt man unter Kühlung in kleinen Portionen 100 ccm rauchende Salpetersäure zu. Das Reaktionsgemisch wird 8—10 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann 1—2 Stunden auf dem Sandbade, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, und nach dem Erkalten in 4—5 Liter Eiswasser gegossen. Gewöhnlich zeigt die so gewonnene Säure schon ohne weitere Reinigung einen Schmelzpunkt über 200°. Sollte der Schmelzpunkt aber niedriger liegen, so kocht man die Substanz mit wenig Wasser aus, wobei Mono-

---

1) Monatsh. 2 (1881) 519.

2) Monatsh. 28 (1895) 1800.

nitrobenzoesäure und Benzoesäure in Lösung gehen und durch Absaugen entfernt werden können.

Ausbeute: 40—50 g reine Dinitrobenzoesäure.

Eigenschaften: Dünne Tafeln (aus Wasser) vom Schmp. 204 bis 205°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure,

COOH

O_2N— —NO_2

NO_2

Zur Darstellung werden 10 g Trinitrotoluol vom Schmp. 82° in ein Gemisch von 200 g konz. Schwefelsäure und 20 g rauchender Salpetersäure langsam auf 200—210° erwärmt, worauf man noch 25 g rauchender Salpetersäure hinzufügt und noch einige Zeit auf 200—210° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich die Säure aus. Sie wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert[1]).

Eigenschaften: Nadelförmige Kristalle. Die reine Säure schmilzt bei 210°, wobei sie sich unter Abscheidung von Kohlensäure zersetzt. Leicht löslich in Alkohol und in Aceton, mäßig löslich in kaltem Wasser.

o-Amidobenzoesäure,

—COOH

—NH_2

Anthranilsäure

Anthranilsäure wird technisch im großen Maßstab aus Phthalimid dargestellt. Für das Arbeiten im Laboratorium eignet sich die folgende Patentvorschrift[2]).

1 Teil fein verteiltes Phthalimid wird in einer wässerigen Lösung von 2 Teilen Ätznatron in 7 Teilen Wasser unter Kühlung aufgelöst.

[1]) Auf Grundlage eines früheren Patentes der Firma „Griesheim Elektron" bearbeitet.

[2]) Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. 55 988; Friedländer II, 545.

Dann gibt man unter beständigem Rühren 10 Teile einer auf 5,06% NaOCl-Gehalt eingestellten Hypochloritlösung hinzu und erwärmt die Mischung einige Minuten auf etwa 80°. Bei dieser Temperatur vollzieht sich die Umsetzung rasch. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Schwefelsäure oder Salzsäure und fügt einen genügenden Überschuß von Essigsäure hinzu, wodurch sich ein großer Teil der entstandenen Anthranilsäure kristallinisch abscheidet. Man saugt ab und wäscht mit kaltem Wasser aus. Die Mutterlauge zusammen mit dem Waschwasser versetzt man zweckmäßig mit Kupferacetat, wodurch schwer lösliches anthranilsaures Kupfer zur Abscheidung gebracht wird. Aus ihm kann mittels Schwefelwasserstoff die freie Säure erhalten werden. Zur Reinigung kann die erhaltene Anthranilsäure aus wenig Wasser umkristallisiert werden.

Wichtig für die Erzielung einer guten Ausbeute ist, daß man genau molekulare Mengen Phthalimid und Hypochlorit aufeinander wirken läßt.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 144—145°. Sublimierbar. Die wässerige Lösung fluoresziert blau und schmeckt süß.

Methylanthranilsäure,

$$C_6H_4(COOH)(NHCH_3)$$

—COOH
—N(H)(CH₃)

Methylanthranilsäure läßt sich nach H. Meyer[1]) in einfacher Weise so darstellen, daß man anthranilsaures Kalium in der 10fachen Menge Wasser löst und mit der berechneten Menge Jodmethyl einige Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Schon während des Kochens scheidet sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als helles Öl ab, das beim Erkalten zu einem Kuchen erstarrt, während sich der Rest in langen Nadeln in der Flüssigkeit ausscheidet.

Das Rohprodukt wird in nicht zu wenig heißem Alkohol gelöst und vorsichtig bis zur Trübung mit warmem Wasser versetzt. Nach dem Erkalten ist dann die Lösung mit langen Nadeln des analysenreinen Reaktionsproduktes erfüllt.

Eigenschaften: Schöne Nadeln vom Schmp. 178°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Lösungen in wässerigen Alkalilaugen fluoreszieren schön blau. Bei längerem Aufbewahren wird die Substanz eigentümlich gelbgrau.

[1]) Monatsh. 21 (1900) 930.

m-Amidobenzoesäure,

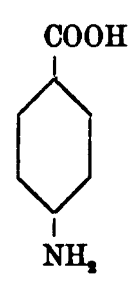
COOH

NH_2

Nach G e r l a n d [1]) wird m-Amidobenzoesäure zweckmäßig in folgender Weise dargestellt: Man löst m-Nitrobenzoesäure in einem Überschuß von verdünntem wässerigem Ammoniak, sättigt mit Schwefelwasserstoff und kocht unter beständigem Zuleiten dieses Gases unter möglichstem Fernhalten von Luft. Der Schwefelwasserstoff wird vollständig absorbiert, bis die Umsetzung vollendet ist und Schwefelwasserstoff unverbraucht entweicht. Die erhaltene Lösung wird vom ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, rasch eingedampft und mit Weinsäure versetzt. Die Amidobenzoesäure scheidet sich beim Erkalten in sehr guter Ausbeute und farblos aus und wird durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt. (Die Verwendung der Weinsäure an Stelle der in analogen Fällen verwendeten Essigsäure empfiehlt H o l l e m a n [2]) auf Grund seiner Erfahrung, daß die Aminosäure schon durch verdünnte Essigsäure sehr leicht acetyliert wird und die Aminobenzoesäure sich von ihrem Acetylderivat nur schwer trennen läßt.)

E i g e n s c h a f t e n : Kristalle vom Schmp. 172—173°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; etwas reichlicher löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

p-Amidobenzoesäure,



Zur Reduktion von p-Nitrobenzoesäure vermischt man nach W i l b r a n d und B e i l s t e i n [3]) 1 Teil dieser Säure mit etwas mehr als zwei Teilen granuliertem Zinn und übergießt das Gemenge in einem geräumigen Kolben mit konz. Salzsäure. Die Reaktion wird durch gelindes Er-

[1]) Ann. 91 (1854) 188.
[2]) Rec. Trav. Chim. 21 (1902) 58.
[3]) Ann. 128 (1863) 261.

wärmen eingeleitet und verläuft dann in wenigen Minuten von selbst unter oft sehr stürmischem Aufschäumen der Masse. Die filtrierte Lösung, im Wasserbade eingedampft, liefert je nach der Konzentration farblose längliche Blätter oder Säulen von salzsaurer Amidobenzoesäure.

Zur Darstellung der freien Säure versetzt man die Lösung mit etwas überschüssigem Ammoniak und säuert mit Essigsäure an. Aus der konz. Lösung scheidet sich dann die Amidobenzoesäure in haarförmigen, biegsamen Nadeln aus.

Eigenschaften: Kristallbüschel, die oft rötlich oder gelblich gefärbt sind. Schmp. 186—187°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther.

Salicylsäure,

—COOH
—OH

o-Oxybenzoesäure, Acidum salicylicum

Die Salicylsäure ist ein Produkt der Großtechnik, dessen Darstellung in präparativem Maßstab nicht lohnend wäre.

Eigenschaften: Salicylsäure bildet leichte, weiße, nadelförmige Kristalle von süßlich-saurem, zusammenziehendem Geschmacke. Die verstäubenden Kristalle reizen die Schleimhaut der Nase heftig zum Niesen. Schmp. 156,8°. Sie sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen auf 200° unzersetzt; beim raschen Erhitzen zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure. 1 Teil Salicylsäure löst sich in etwa 1500 Teilen Wasser von 0°, in 700 Teilen Wasser von 10°, in etwa 500 Teilen Wasser von 15°; ferner in 2 Teilen absolutem Alkohol, in 2,5 Teilen von 90%, in 2 Teilen Äther, in 80 Teilen kaltem Chloroform, in 3,5 Teilen Amylalkohol, in 60 Teilen Glycerin, in 60—70 Teilen fettem Öl und in 80 Teilen Benzol.

Acetylsalicylsäure,

—O · $COCH_3$
—COOH

Aspirin, Acidum acetylosalicylicum

Zwecks Herstellung in kleinem Maßstab werden 138 g Salicylsäure in 120 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,5 g konz. Schwefelsäure versetzt. Die Mischung wird einige Zeit auf 50—60° erwärmt und die Temperatur zuletzt auf 90° gesteigert. Man läßt unter Rühren erkalten, saugt

scharf ab, wäscht den Rückstand erst mit wenig Eiswasser und dann mit Toluol aus.

Eigenschaften: Geruchlose Kristallnadeln von schwach säuerlichem Geschmacke. Acetylsalicylsäure löst sich in 300 Teilen Wasser und in 20 Teilen Äther, leicht in Alkohol. Schmp. 137°. Von Eisenchlorid wird die wäßrige Lösung von Aspirin nicht violett gefärbt (Reinheit in bezug auf freie Salicylsäure).

Benzoylsalicylsäure,

$$C_6H_4(COOH)(OCOC_6H_5)$$

10 g Salicylsäure[1]) werden in 15 g Pyridin und in 50 ccm Äther gelöst und langsam unter Eiskühlung mit 10 g Benzoylchlorid versetzt. Hierauf wird in mit Eis gekühlte konz. Salzsäure eingetragen, noch mehrmals mit Salzsäure gewaschen, mit Wasser durchgeschüttelt und die acylierte Salicylsäure der Ätherlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Sodalösung entzogen. Säuert man den Sodaauszug mit Eisessig an, so fällt die Benzoylsalicylsäure aus, während eventuell unveränderte Salicylsäure in Lösung bleibt. Die Benzoylsalicylsäure kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Es geschieht dieses am besten, indem man die unreine Säure in Alkohol unter Erwärmen löst und so lange Wasser zusetzt, als in der Wärme gerade noch alles gelöst bleibt. Hierauf läßt man langsam erkalten.

Eigenschaften: Benzoylsalicylsäure kristallisiert in Nadeln vom Schmp. 132°, die in Äther und Benzol leicht löslich sind.

5-Nitrosalicylsäure und 3-Nitrosalicylsäure,

$$C_6H_3(NO_2)(OH)(COOH) \quad \text{und} \quad C_6H_3(NO_2)(OH)(COOH)$$

Die Nitrierung von Salicylsäure wird mit sehr guter Ausbeute nach folgendem Verfahren von R. Hirsch[2]) ausgeführt:

100 g Salicylsäure werden in der Kälte in 300 g konz. Schwefelsäure eingetragen; dann wird auf 0° abgekühlt und ein Gemisch von 90 g Salpetersäure (44° Bé.) und 270 g Schwefelsäure in Portionen von 5 ccm

[1]) R. W. Seuffert, Dissertation, München 1910.

[2]) Ber. 33 (1900) 3239.

dazugegeben. Die Temperatur steigt jedesmal; sie soll während der Nitrierung 10° nicht überschreiten. Die suspendierte Salicylsäure geht allmählich in Lösung, und gegen Ende der Operation, das sich darin bemerkbar macht, daß ein Zusatz der Nitriersäure keine erhebliche Temperatursteigerung mehr zur Folge hat, scheidet sich die gebildete Nitrosalicylsäure fast vollständig ab, so daß ein dicker Brei erhalten wird. Man überläßt das Reaktionsgemisch zur Beendigung der Umsetzung noch 1 Stunde sich selbst. Die Schwefelsäure wird dann durch Absaugen und Abpressen möglichst vollständig entfernt, der Rückstand mit 2 Liter Wasser ausgekocht, siedend heiß filtriert und diese Extraktion noch einmal wiederholt.

Der so vorbehandelte Rückstand ist fast reine 5-Nitrosalicylsäure. Er wird im zehnfachen Gewicht Eisessig warm gelöst; beim Erkalten kristallisiert die Verbindung in derben, glänzenden Kristallen. Noch vor dem vollständigen Erkalten wird die Mutterlauge von den Kristallen abgegossen. Aus dem oben erwähnten wässerigen Auszug scheidet sich beim Erkalten 3-Nitrosalicylsäure in Form von Nadeln aus. Das Kristallisat wird abgesaugt und ebenfalls aus Eisessig umkristallisiert.

Eigenschaften: 5-Nitrosalicylsäure bildet lange Nadeln vom Schmp. 230°. Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem, ziemlich leicht in Alkohol.

3-Nitrosalicylsäure kristallisiert aus Eisessig mit Kristallessigsäure; sie schmilzt, wenn sie durch längeres Erwärmen von der Essigsäure ganz befreit ist, scharf bei 144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. In Wasser leichter löslich als die 5-Nitrosäure.

5-Amidosalicylsäure-chlorhydrat,

$NH_2 \cdot HCl$

COOH

OH

Nach A. Fischer und Schaar-Rosenberg[1]) erhält man 5-Amidosalicylsäure als Chlorhydrat in guter Ausbeute, wenn man Benzalazosalicylsänre in geeigneter Weise reduzierend spaltet.

Das Lösungsgemisch von 500 g Anilinchlorhydrat, 600 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und 3000 g Eis, welches etwa die Temperatur — 20° zeigt, wird allmählich unter Rühren mit der Lösung von 290 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser vereinigt. Die Diazoniumchloridlösung läßt man nach weiteren 15 Minuten, ebenfalls unter Rühren, in die Lösung von 533 g Salicylsäure und 2200 kristallisierter Soda in 10 Liter Wasser ein-

[1]) Ber. 32 (1899) 81.

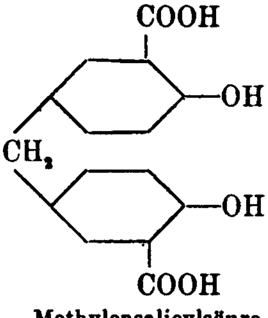
laufen. Das kristallinisch ausgeschiedene gelbe Natriumsalz der Azocarbonsäure wird abfiltriert, mit wenig Wasser ausgewaschen, darauf mit Wasser zu einem Brei angerührt und in die vorgewärmte Lösung von 1720 g Zinnchlorür in 3500 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) eingetragen. Die dann entstandene entfärbte, fast klare Flüssigkeit wird heiß filtriert, Filtrat mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt. Es scheidet sich eine farblose Kristallmasse aus, bestehend aus einem Gemisch von salzsaurer Amidosalicylsäure und salzsaurem Anilin. Sie wird von der noch warmen Lösung durch Filtration getrennt und mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) ausgewaschen; durch Zusatz des gleichen Volumens konz. Salzsäure wird nunmehr fast reines, nur Spuren von Zinnsalz enthaltendes Amidosalicylsäure-chlorhydrat abgeschieden.

Ausbeute 500 g (69% der Theorie).

Vollkommen zinnfrei läßt sich das Produkt durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten.

Eigenschaften: Farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Konz. Natriumacetatlösung erzeugt eine Fällung der freien, leicht veränderlichen Amidosalicylsäure, welche in atlasglänzenden Nadeln oder Blättchen kristallisiert, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, auch in kaltem Wasser schwer, dagegen in heißem leicht löslich ist.

4,4'-Dioxydiphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure,



Methylensalicylsäure

Nach einem Patent der Firma Geigy u. Comp.[1]) werden 100 g Salicylsäure mit 50 g 30proz. Formaldehydlösung und 340 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,18) so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die feinen Nadeln der Salicylsäure sich in ein schweres, sandiges Pulver verwandelt haben. Man saugt dieses ab und reinigt es durch Auskochen mit Wasser.

Eigenschaften: Weißes Pulver, das unter Aufschäumen bei 283° schmilzt. Kaum löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und in Äther.

[1]) D. R.-P. 49 970; Friedländer II, 50.

p-Chlor-o-toluylsäure,

COOH

CH_3

Cl

4-Chlor-2-methyl-benzoesäure

Nach Claus und Stapelberg[1]) werden in einem Literkolben 22 g p-Chlor-o-tolunitril (s. dort) mit einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm Wasser 16 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die filtrierte gelbbraune Reaktionsflüssigkeit läßt nach dem Erkalten beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die freie Säure ziemlich rein in weißen Flocken ausfallen. Die Säure wird mit Wasserdampf übergetrieben, vom Destillat durch Abfiltrieren getrennt und aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose kleine Nadeln vom Schmp. 172°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Isophthalsäure,

COOH

COOH

m-Phthalsäure

Zur Darstellung größerer Mengen von Isophthalsäure eignet sich nach Villiger[2]) am besten eine von Baeyer zur Gewinnung von Terephthalsäure aus p-Xylol beschriebene Arbeitsweise.

106 g m-Xylol werden in einer Retorte mit Rückflußkühler im Ölbade auf die Siedetemperatur des m-Xylols erhitzt; dazu läßt man etwas mehr als zweifach molekulare Menge mit konz. Schwefelsäure getrockneten Broms langsam zutropfen. Das Reaktionsprodukt, das beim Erkalten teilweise kristallinisch erstarrt, wird ohne weitere Reinigung durch Digerieren mit einem Überschuß von Kaliumacetat in Alkohol (250 g Kaliumacetat in 750 g Alkohol) bei Wasserbadtemperatur in m-Xylylendiacetat übergeführt. Nach dem Erkalten wird vom abgeschiedenen Bromkalium abgesaugt, mit etwas Alkohol nachgewaschen und vom Filtrat der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest in einer großen Schale auf

[1]) Ann. 274 (1893) 288.

[2]) Ann. 276 (1893) 256.

dem Wasserbade verjagt. Das zurückbleibende Xylylendiacetat (ein gelbes, fruchtartig riechendes, nicht ohne Zersetzung flüchtiges Öl), das noch mit etwas Kaliumacetat verunreinigt ist, wird mit einer Lösung von 100 g Ätznatron in $1^1/_2$ Liter Wasser übergossen und auf dem Wasserbade mit einer heißgesättigten Permanganatlösung oxydiert, bis die rote Farbe 3 Stunden lang bestehen bleibt. Hierzu sind etwa 500 g Kaliumpermanganat, gelöst in 5 Liter Wasser, notwendig. Nach Entfärbung der Flüssigkeit mit Bisulfitlösung wird das abgeschiedene Mangandioxyd auf dem Koliertuch abfiltriert, mehrmals mit heißem, sodahaltigem Wasser angerührt und wieder auf das Koliertuch gebracht. Das Filtrat wird, da das Durchlaufen des Niederschlags kaum ganz zu verhindern ist, mit Bisulfit versetzt und die Isophthalsäure mit Schwefelsäure gefällt.

Die so dargestellte Säure enthält noch beträchtliche Mengen Toluylsäure. Sie wird deshalb nach dem Absaugen und Auswaschen in gleicher Weise nochmals einer Oxydation unterworfen, die in der Regel noch etwa 100 g Permanganat erfordert. (Die Isophthalsäure ist bei dieser Behandlung vollkommen beständig.)

Zur Trennung von beigemischter Terephthalsäure (herrührend von einer Verunreinigung des m-Xylols durch p-Xylol) verfährt man nach einer Angabe von Fittig[1]). Die Säure wird durch Erwärmen mit aufgeschlämmtem Bariumkarbonat in das Bariumsalz übergeführt, die Lösung filtriert, zur Staubtrockne verdampft und das fein gepulverte Salz mit kaltem Wasser ausgezogen, wobei das terephthalsaure Barium ungelöst zurückbleibt. Die aus der Lösung dann durch Salzsäure gefällte Säure ist vollkommen rein.

Die Ausbeute ist bestenfalls so groß, daß die Gewichtsmenge der gewonnenen Isophthalsäure der des angewendeten Xylols gleichkommt.

Eigenschaften: Lange, haarfeine Nadeln (aus siedendem Wasser), die oberhalb 300° schmelzen. Sublimiert unzersetzt. 1 Teil der Säure löst sich in 460 Teilen siedenden Wassers und in 7800 Teilen Wasser von 25°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Anissäure,

$$H_3C \cdot O-C_6H_4-COOH$$

p-Methoxybenzoesäure

Nach Gräbe[2]) werden 5 Teile p-Oxybenzoesäure mit 3,6 Teilen Natriumhydroxyd in 30 Teilen Wasser gelöst und mit $1^1/_4$ Mol. Dimethylsulfat $^1/_4$ Stunde lang geschüttelt. Zur Verseifung des gebildeten Esters

[1]) Ann. 153 (1870) 268.

[2]) Ann. 340 (1905) 210.

der Anissäure wird dann unter Zusatz von 1,5 Teilen Natriumhydroxyd einige Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die Anissäure durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausgeschieden. Zur Reinigung des Reaktionsproduktes erwärmt man mit der zehnfachen Menge Wasser und filtriert nach dem Erkalten. Alle noch beigemengte p-Oxybenzoesäure bleibt in der Mutterlauge gelöst.

Ausbeute 80—84% der Theorie.

Eigenschaften: Lange Prismen oder Nadeln vom Schmp. 184,2° (korr.). Sdp. 275—280°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Äther.

Terephthalsäure,

$$HOOC-C_6H_4-COOH$$

p-Phthalsäure

Zur Gewinnung von Terephthalsäure geht man nach Baeyer[1]) am besten vom p-Xylol aus, verwandelt dasselbe in das Xylylendiacetat und oxydiert dieses mit alkalischer Permanganatlösung.

100 g p-Xylol werden in einer mit aufsteigendem Kühler versehenen Retorte auf 150° erhitzt und durch Eintropfenlassen von 2 Mol. sorgfältig getrocknetem reinem Brom in p-Xylylenbromid verwandelt. Letzteres wird darauf mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali bei Wasserbadtemperatur bis zur Beendigung der dabei eintretenden Reaktion digeriert und das gebildete Acetat nach dem Verjagen des Alkohols ausgeäthert. Zur Oxydation, welche sehr schnell verläuft, erwärmt man das beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Diacetat in einer großen Schale auf dem Wasserbad mit 1 Liter Wasser und 500 g Natronlauge vom spez. Gew. 1,22, und trägt allmählich 4,5 Liter einer 10proz. Permanganatlösung ein. Schließlich wird, wenn nötig, noch so viel Permanganat hinzugesetzt, daß die Flüssigkeit violett erscheint und diese Farbe auch nach 3stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beibehält. Nach Entfernung des überschüssigen Permanganats (durch Zutropfen von Alkohol) wird das abgeschiedene Mangandioxydhydrat auf dem Koliertuch abfiltriert und wegen seiner sehr feinen Verteilung mit sodahaltigem Wasser ausgewaschen, wodurch das Durchlaufen des Niederschlages verhindert wird.

Zur Ausfällung der Terephthalsäure aus der alkalischen Lösung erwärmt man die neutralisierte Flüssigkeit zweckmäßig auf dem Wasserbade und setzt dann Salzsäure in kleinen Portionen hinzu. Es scheidet sich die Terephthalsäure nämlich unter diesen Umständen in Nadeln aus,

[1]) Ann. **245** (1888) 138.

während sie unter anderen Fällungsbedingungen als amorphes, schwer auszuwaschendes Pulver erhalten wird. Ausbeute 125% vom Gewicht des angewandten p-Xylols.

Die nach dieser Vorschrift erhaltene Terephthalsäure ist mit Spuren von p-Toluylsäure verunreinigt, die nur schwer durch Oxydation entfernt werden kann. Um ganz reine Terephthalsäure zu gewinnen, ist es deshalb nötig, das p-Xylylenbromid durch Umkristallisieren (z. B. aus Chloroform) zu reinigen, oder die Terephthalsäure in ihren Dimethylester (s. unten) zu verwandeln, der wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht zu isolieren ist. Der Dimethylester läßt sich dann in alkalischer oder saurer Lösung leicht wieder verseifen.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, welche sublimieren ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in Äther und in Chloroform.

Terephthalsäure-dimethylester,

$$H_3CO \cdot OC-C_6H_4-CO \cdot OCH_3$$

Die Veresterung von Terephthalsäure gelingt wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung nur sehr unvollkommen durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwassertoff, sehr leicht dagegen nach Baeyer[1]) durch Überführung ins Chlorid und Einwirkung von Methylalkohol auf dasselbe.

Fein gepulverte Terephthalsäure wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist. und die Flüssigkeit dann in überschüssigen Methylalkohol eingetragen. Das Abdestillieren des Phosphoroxychlorides vor der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Methylalkohol ist nicht vorteilhaft, weil sich das Säurechlorid dabei bräunt und dann auch der Ester nicht farblos erhalten wird außer durch Umkristallisieren aus Methylalkohol, eine wegen seiner Schwerlöslichkeit unbequeme Operation.

Aus dem Methylalkohol scheidet sich der Äther wegen seiner Schwerlöslichkeit fast vollständig ab, während bei Anwendung unreiner Terephthalsäure etwa vorhandener p-Toluylsäureester gelöst bleibt. Man wäscht mit Methylalkohol und läßt das Produkt dann an der Luft trocknen.

Eigenschaften: Farblose und geruchlose Täfelchen vom Schmp. 140°. Löslich in ungefähr 300 Teilen heißen Wassers, fast ganz unlöslich in kaltem Wasser. Schwer löslich in heißem Methylalkohol, sehr schwer in kaltem; leichter löslich in Äthylalkohol. Ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen.

[1]) Ann. 245 (1888) 140.

Homophthalsäure,

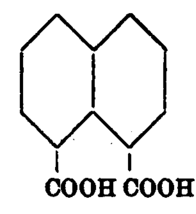
$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \cdot COOH \\ COOH \end{cases}$$

Phenylessig-o-carbonsäure

Man erhitzt nach Wislicenus[1]) 100 g Benzylcyanid-o-carbonsäure (s. S. 639) am Rückflußkühler mit 300 ccm 20proz. Natronlauge. Hierbei entwickelt sich viel Ammoniak und aus der erkalteten Lösung fällt Salzsäure einen reichlichen kristallinischen Niederschlag, von welchem durch Eindampfen der Mutterlauge noch mehr gewonnen wird. Die rohe Säure wird durch Umkristallisieren (zuerst aus Eisessig, dann aus Wasser) gereinigt.

Eigenschaften: Kurze dicke Prismen, welche bei 175° unter Abgabe von Wasser schmelzen. Bei höherem Erhitzen zersetzt sich die Säure. Sie ist leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol.

Naphthalsäure,



Nach Gräbe und Gfeller[2]) verfährt man folgendermaßen:

Man löst in einem Kolben von ca. 3 Liter Inhalt 100 g Acenaphthen unter Erwärmen in 1200 ccm Eisessig, läßt auf 80° abkühlen und fügt nun (ganz langsam und in kleinen Portionen) anfangs unter Rühren oder Schütteln 680—700 g grob gepulvertes Natriumdichromat hinzu, wobei man darauf achtet, daß die Temperatur nur bis 85° steigt. Läßt die Reaktion nach, so gibt man das Dichromat schneller zu, erwärmt dann auf dem Wasserbade und erhitzt schließlich nach 2 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler bis zum Sieden der Essigsäure. Man gießt dann den Kolbeninhalt in warmes Wasser und saugt den körnigen Niederschlag ab. Das abgesaugte Produkt (Naphthalsäureanhydrid) kocht man mit 1200 ccm 5proz. Natronlauge, bis sich alles gelöst hat, fügt nötigenfalls noch etwas Wasser hinzu, da das Natronsalz in überschüssiger Natronlauge schwer löslich ist, und fällt mit Salzsäure, wobei die Säure nur wenig gefärbt

[1]) Ann. **233** (1886) 106.

[2]) Ber. **25** (1892) 652.

ausfällt. Sollte bei dem Kochen mit Natronlauge nicht die ganze Substanz in Lösung gehen, so oxydiert man den Rückstand nach dem Trocknen durch Erhitzen mit 2 Teilen Natriumdichromat und 4—5 Teilen Eisessig im Wasserbade. Um die Säure ganz farblos zu erhalten, kocht man sie mit 1 Teil Natriumdichromat und 2—3 Teilen Eisessig einige Stunden lang. Auch durch Kristallisation aus heißer konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) erreicht man diesen Zweck. In beiden Fällen erhält man zunächst aber wieder das Säureanhydrid (Schmp. 274° korr.), aus dem durch die oben geschilderte Behandlung erst die freie Säure wieder hergestellt werden muß.

Die Ausbeute beträgt 112—116 g Anhydrid (statt 128 g).

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Acenaphthenchinon (s. dort) läßt sich Naphthalsäure nach Gräbe und Gfeller[1]) in folgender Weise gewinnen:

Das bei der Digestion des rohen Acenaphthenchinons mit Sodalösung erhaltene Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert, wobei sich rohe, bräunlich gefärbte Naphthalsäure ausscheidet. Ferner wird der in Natriumbisulfit unlösliche Rückstand von der Darstellung des Acenaphthenchinons mit dem fünffachen seines Gewichtes Natriumbichromat und seinem zehnfachen Gewicht Eisessig 2 Stunden lang gekocht, die Masse mit Wasser verdünnt, die abfiltrierte Fällung mit heißer Sodalösung digeriert und das Filtrat ebenfalls mit Salzsäure gefällt. Die vereinigten Fällungen werden bei 60° unter Zusatz von Tierkohle in Alkohol aufgelöst; nach der Filtration wird die Hauptmenge des Alkohols im Wasserbade abdestilliert. Aus dem Rückstand scheidet sich das Naphthalsäureanhydrid ab.

Eigenschaften: Lange, weiße, seidenglänzende Nadeln. Geht bei 140—150° ohne zu schmelzen in Anhydrid über, das bei 274° (korr.) schmilzt. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in warmem Alkohol. Beim Kochen der alkoholischen Lösung geht die Säure in Anhydrid über, das sich in langen, flachen Nadeln abscheidet.

Biphenyl-p-carbonsäure,

$C_6H_5-C_6H_4-COOH$

Zur Darstellung der Biphenyl-p-carbonsäure verseift man das Nitril dieser Verbindung. 10 g Biphenyl-p-carbonsäurenitril werden nach Schlenk und Weickel[2]) mit einem Gemisch von 200 g 50proz. Schwefelsäure und 150 g Eisessig 4—5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Das oben schwimmende Öl verschwindet allmählich und es scheiden sich lange prismatische Kristalle der Säure aus. Man verdünnt

[1]) Ann. 276 (1893) 5. — [2]) Ann. 368 (1909) 304.

dann mit Wasser, so lange noch eine Ausscheidung erfolgt und läßt erkalten. Zur Reinigung der abfiltrierten Substanz wird dieselbe in heißer verdünnter Sodalösung aufgenommen, mit Salzsäure gefällt und schließlich aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute 7—8 g.

Eigenschaften: Lange Nadeln vom Schmp. 222°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem; leicht löslich in Alkohol und Äther. Sublimiert leicht in Nadeln.

Benzidin-o, o'-dicarbonsäure,

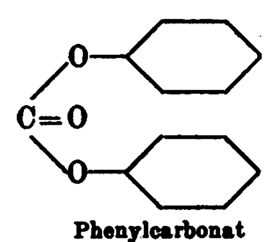
H_2N— —NH_2

COOH COOH

Nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) werden 200 g o-Nitrobenzoesäure mit 150 ccm 34proz. Natronlauge (spez. Gew. 1,3746) in einem Porzellanbecher von 1 Liter Inhalt im siedenden Wasserbade erhitzt. In die heiße Flüssigkeit trägt man allmählich 200 g Zinkstaub in kleinen Portionen ein und fährt mit dem Erhitzen fort, bis eine mit Wasser aufgekochte Probe eine farblose Lösung gibt. Dann filtriert man in eine Mischung von 300 ccm konz. Salzsäure und 200 ccm Wasser und kocht auf. Beim Erkalten scheidet sich die salzsaure Benzidindicarbonsäure fast vollständig aus; man saugt sie ab und reinigt sie durch Auflösen in wässerigem Ammoniak und Ausfällen mit verdünnter Essigsäure.

Eigenschaften: Feine Nadeln, die in Alkohol und in Äther selbst in der Siedehitze nur wenig löslich sind.

Kohlensäurediphenylester,



Phenylcarbonat

H. Erdmann[2]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von Hentschel[3]) stammenden Methode:

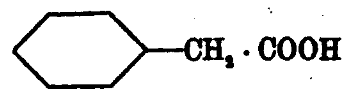
[1]) D.R.P. 43 524; Friedländer II, 449.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[3]) Ber. 17 (1884) 1287; J. prakt. Chem. (2) 27 (1883) 41.

Man löst 188 g Phenol mit 80 g Natriumhydroxyd in einem Kolben von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt in 400 ccm Wasser auf und leitet 100 g Phosgen ein. Die Lösung erwärmt sich dabei und scheidet beim Wiedererkalten reichliche Mengen kristallinischen Phenylcarbonates aus. Man saugt ab, wäscht die Kristallmasse zur Entfernung von etwas anhaftendem Phenol mit verdünnter Natronlauge und danach mit Wasser und schmilzt sie in einem Porzellantiegel auf dem Wasserbade. Dadurch sondert sich das dem Phenylcarbonat anhaftende Wasser ab und kann nach dem Wiedererstarren des Präparates leicht entfernt werden. Man preßt das Produkt zwischen Filtrierpapier und reinigt es durch Umkristallisieren aus Alkohol oder durch Destillation.

Die Ausbeute (200 g) entspricht nahezu der theoretischen.

Eigenschaften: Schneeweiße seidenglänzende Nadeln, die bei 88° schmelzen. Sdp. 301—302°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther.

Phenylessigsäure,



Für die Darstellung von Phenylessigsäure hat sich folgende Arbeitsweise von Mann[1]) und von Städel[2]) bewährt:

Man löst 60 g reines Cyankalium (99proz.) in 55 ccm Wasser, erwärmt die Flüssigkeit am Rückflußkühler, gießt allmählich durch das Kühlrohr ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol hinzu und hält die Mischung dann 3 Stunden im Sieden. Die obenauf schwimmende alkoholische Schicht wird von der unteren wässerigen und dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgetrennt und destilliert. Das Phenylessigsäurenitril (Benzylcyanid) ist in dem zwischen 210 und 235° siedenden Anteil des Destillates enthalten; es wird ohne weitere Isolierung verseift, und zwar durch Erhitzen des Rohproduktes mit der dreifachen Gewichtsmenge einer wässerigen Schwefelsäure, hergestellt aus 3 Vol. Monohydrat und 2 Vol. Wasser. Da die eintretende Hauptreaktion sehr stürmisch ist, bedient man sich eines geräumigen Kolbens, der einen weiten, recht wirksamen Rückflußkühler trägt. Um empfindlichen Substanzverlusten, die trotz des langen Kühlers eintreten können, vorzubeugen, empfiehlt es sich, auf den Kühler ein weites, nach unten gerichtetes Kühlrohr zu setzen und dieses in einer Vorlage mit kaltem Wasser enden zu lassen. Die Reaktion wird dadurch eingeleitet, daß man den Kolben auf einem Drahtnetz oder mit freier, rußender Flamme so

[1]) Ber. 14 (1881) 1648.
[2]) Ber. 19 (1886) 1951.

lange erhitzt, bis sich der Eintritt der Hauptreaktion durch das Auftreten kleiner Dampfbläschen bemerkbar macht; dann entfernt man die Flamme. In wenigen Sekunden steigert sich die Umsetzung bis zu stürmischer Heftigkeit. Hat sich diese etwa 20 Sekunden dauernde heftige Reaktion beruhigt, so wird noch 2—3 Minuten mit der Flamme erwärmt, wobei zuweilen (nämlich wenn man vorher die Flamme etwas zu früh entfernt hat) neuerdings lebhaftes Aufkochen eintritt. Tritt keine Reaktion mehr ein, so läßt man erkalten.

Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist, daß die Reaktion der Schwefelsäure mit dem Benzylcyanid recht heftig ist. Erhitzt man anfänglich nicht hoch genug, so verläuft die Reaktion langsam; es tritt dann beim wiederholten Erhitzen eine zweite Reaktion ein, aber es bildet sich eine größere Menge Phenylacetamid. Die bei der ersten heftigen Reaktion entweichenden Dämpfe sind außer Wasser fast nur Benzylcyanid; sie verdichten sich im vorgelegten Wasser vollkommen. Das so zurückerhaltene Benzylcyanid wird mit der nächsten Portion verarbeitet.

Zur Isolierung der Phenylessigsäure wird das entstandene Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Rohprodukt abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Der Mutterlauge und den Waschwässern wird die darin gelöste Phenylessigsäure mittels Äther entzogen. Die Reinigung des Rohproduktes geschieht zweckmäßig durch Umkristallisieren aus Wasser.

Die Ausbeute ist recht befriedigend.

Eigenschaften: Dünne Blätter vom Schmp. 76,5°. Die Verbindung siedet unter Atmosphärendruck bei 265,5° (korr.), unter 12 mm Druck bei 144,2—144,8°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Äther.

Triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_3C \cdot COOH$

Nach Schmidlin[1]) verfährt man folgendermaßen:

10 g reines, gut getrocknetes Triphenylchlormethan werden zusammen mit 0,5—1 g Jod in 50 ccm absolutem Äther unter Erwärmen gelöst und mit 2 g Magnesiumfeile versetzt. Man erhitzt auf dem Wasserbade zum gelinden Sieden und leitet fortwährend einen Strom von trockener Kohlensäure in die Flüssigkeit ein. Die ursprünglich orangegelbe Lösung färbt sich dabei erst etwas rötlich, und es bildet sich durch die Einwirkung der Kohlensäure bald ein feinpulvriger, zitronengelber Niederschlag der komplexen Magnesiumverbindung. Das Erwärmen und Einleiten von Kohlensäure setzt man unter öfterem Umschütteln etwa 3 Stunden fort, bis das rotgefärbte lösliche Zwischenprodukt verschwun-

[1]) Ber. 39 (1906) 636.

den und die Flüssigkeit ganz von einem hellgelben Niederschlag erfüllt ist. Von Zeit zu Zeit ersetzt man den von der Kohlensäure weggeführten Äther.

Zur Zersetzung der komplexen Magnesiumverbindung werden 60 ccm Wasser in das Kölbchen gebracht. Nach gutem Durchschütteln wird dann der Inhalt in eine Schale gespült und nach und nach mit 40 ccm konz. Salzsäure versetzt, wobei sich das überschüssige Magnesium auflöst. Zuletzt wird 5 Minuten unter Rühren aufgekocht.

Nach dem Erkalten wird die zitronengelbe, obenauf schwimmende, krümelige Masse abgesaugt und ausgewaschen. Die rohe Triphenylessigsäure wird in einer Porzellanschale mit 200 ccm 10proz. Natronlauge und 100 ccm Wasser kurze Zeit aufgekocht, wobei der größte Teil der Substanz in Lösung geht. Dann verdünnt man mit 300 ccm Wasser und filtriert die erkaltete Lösung von den ungelöst bleibenden gelblichweißen Flocken ab, welche aus Triphenylmethan und unlöslichen Magnesiumverbindungen bestehen.

Die klare, farblose Lösung des Natriumsalzes wird mit 100 ccm konz. Salzsäure gefällt. Der flockige, weiße Niederschlag von etwas gallertartiger Beschaffenheit wird durch Erhitzen der Flüssigkeit in ein kristallinisches Pulver verwandelt und dadurch leichter filtrierbar.

Ausbeute 6,5 g (83% der Theorie).

Aus Eisessig kann die Substanz umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Prächtige, glänzende Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 264—265° (unter geringer Zersetzung). Wenig löslich in Wasser, Äther und Benzol.

d,l-Mandelsäure,

$$C_6H_5—CH(OH)\cdot COOH$$

rac. α-Oxy-phenylessigsäure

Nach einer Patentvorschrift von Hofmann und Schötensack[1]) verfährt man folgendermaßen:

Man bringt zu 50 g 40proz. Natriumbisulfitlösung allmählich 15 g Benzaldehyd, schüttelt mehrere Minuten kräftig durch, preßt das Additionsprodukt ab, wäscht es mit wenig Wasser, rührt mit Wasser zu einem Brei an und versetzt mit der erkalteten Lösung von 12 g Cyankalium in 25 ccm Wasser. Zunächst tritt Lösung ein, dann Abscheidung von öligem Mandelsäurenitril, das im Scheidetrichter abgetrennt wird.

Man dampft das Nitril auf dem Wasserbade mit dem 4fachen

[1]) Friedländer IV, 160. — Henle, Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909.

Volumen konz. Salzsäure bis zur beginnenden Kristallisation ein, saugt nach mehrstündigem Abkühlen die Mandelsäure ab und wäscht sie mit wenig Wasser. Der ätherische Auszug der Filtrate gibt beim Eindampfen eine zweite Kristallisation.

Gesamtausbeute 12 g. Zur Reinigung kristallisiert man aus Benzol um.

Eigenschaften: Große rhombische Kristalle vom Schmp. 118° 100 Teile Wasser lösen bei 20° ca. 16 Teile Säure.

d-Mandelsäure

Die Isolierung von d-Mandelsäure aus der racemischen Verbindung gelingt unschwer nach folgender Vorschrift von Rimbach[1]):

Man übergießt 60 g dl-Mandelsäure und 120 g kristallisiertes Cinchonin mit 3 Liter Wasser und erhitzt die Mischung 1 Stunde lang unter recht häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Dann läßt man langsam erkalten, über Nacht stehen und filtriert am andern Tag die klare Flüssigkeit, aus der sich neben etwas überschüssigem Cinchonin geringe Mengen harzig öliger Produkte ausgeschieden haben. Verfügt man bereits über kristallisiertes d-mandelsaures Cinchonin, so trägt man in die klare Lösung einige Kriställchen davon ein und läßt an einem kühlen (6—8°) Ort einige Tage zur Ausscheidung des d-mandelsauren Salzes stehen.

Hat man keine Impfkristalle zur Verfügung, so kann man sich dadurch behelfen, daß man in einem Teil der Lösung durch Zusatz einer nicht zu großen Menge konz. Chlornatriumlösung eine reichliche, schön ausgebildete Kristallisation von salzsaurem Cinchonin hervorruft. Die so erhaltenen Kristalle wirken, in die Hauptmenge der Lösung eingetragen, wie Impfkristalle von d-mandelsaurem Cinchonin, und zwar wohl infolge der Adsorption geringer Spuren von d-mandelsaurem Salz. Bei längerem Stehenlassen der Flüssigkeit ist die Ausbeute recht gut; man erhält aus 60 g dl-Mandelsäure ca. 80 g rohes d-mandelsaures Salz. Zur Erzielung völliger Reinheit muß das Salz wenigstens zweimal aus Wasser umkristallisiert werden. Man erhitzt zu diesem Zweck je 120 g mit 3 Liter Wasser in der oben beschriebenen Weise, läßt erkalten und impft mit Kristallen. Beim Auflösen des Cinchoninsalzes beobachtet man meist eine durch Hydrolyse bewirkte geringe Abscheidung von freiem Cinchonin.

Die Isolierung der freien d-Mandelsäure geschieht durch Zersetzen des Cinchoninsalzes mit Ammoniak, Abfiltrieren des Cinchonins, Ansäuern der Lösung und Ausschütteln der Säure mit Äther.

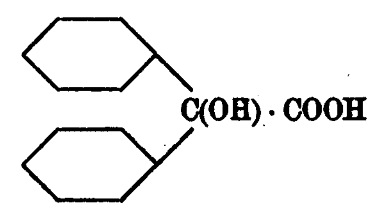
Eigenschaften: Tafelförmige, monoklin-hemiödrische Kristalle vom Schmp. 133,8°. 100 g Wasser lösen bei 24,2° ca. 11 Teile der Säure.

---

[1]) Ber. 32 (1899) 2385.

In Chloroform leichter löslich als i-Mandelsäure. In 4proz. wässeriger Lösung besitzt die Säure bei 20° das molekulare Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +153°$.

Benzilsäure,



Für die Darstellung von Benzilsäure ist nach H. v. Liebig[1]) folgendes Verfahren am vorteilhaftesten:

Zu 100 g Benzil werden in einem Rundkolben zunächst 100 g Kaliumhydroxyd und 200 g Wasser, nach der Auflösung des Kalis noch 200 g Alkohol hinzugefügt. Der Kolben wird auf ein kochendes Wasserbad gesetzt und vom Beginn des Siedens der Flüssigkeit an noch 10 bis 12 Minuten (nicht länger!) auf dem Wasserbade gelassen. Dann gießt man den ziemlich stark wallenden, bereits mit Kristallen durchsetzten Inhalt in ein Becherglas. Nach einigen Stunden wird der Kristallbrei auf einem gehärteten Filter abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, dann vom Filter herabgenommen und mit 150—200 g Alkohol in einem Stutzen kalt gut verrührt; hierauf wird nochmals scharf abgesaugt und nun das Kristallisat in kaltem Wasser (1—2 Liter) gelöst. Die filtrierte Lösung (auf etwa 2 Liter ergänzt) wird in einer Schale zum Kochen gebracht und mit verdünnter kochender Schwefelsäure versetzt. Die Benzilsäure scheidet sich zum Teil in krümeliger Form, zum Teil in Nadeln aus. Das Präparat ist benzoesäurefrei.

Ausbeute 90—95%.

Zum Umkristallisieren eignet sich kochendes Benzol besser als Wasser. In den alkoholisch-alkalischen Filtraten sind noch 3—5 g Benzilsäure enthalten, die man gewinnen kann, indem man den größten Teil des Alkohols abdestilliert — am Aufhören des starken Wallens bemerkbar —, die Lösung wieder stehen läßt und die ausgeschiedenen Kristalle wie oben behandelt.

Eigenschaften: Farblose, monokline Prismen vom Schmp. 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser sowie in Alkohol und Äther. Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll roter Farbe, welche beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet.

---

[1]) Ber. 41 (1908) 1644; s. auch E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate.

Hydrozimtsäure,

$$C_6H_5-CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

β-Phenylpropionsäure

Die Reduktion der Zimtsäure führt man nach Henle[1]) zweckmäßig in folgender Weise ans:

In ca. 75 ccm Wasser löst man 4 g Natriumhydroxyd und 15 g mit etwas Wasser angerührte Zimtsäure unter Erwärmen auf und trägt dann bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren mit der Turbine in einem starkwandigen Gefäß (Stutzen oder Pulverflasche) allmählich 300 bis 350 g frisches $2^1/_2$proz. Natriumamalgam in kleinen Stücken ein. Gegen Ende der Reaktion tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung auf. Eine Probe der Lösung darf, mit Salzsäure angesäuert und mit Soda wieder alkalisch gemacht, Permanganatlösung nicht mehr entfärben.

Man trennt im Scheidetrichter vom Quecksilber, neutralisiert mit Salzsäure, filtriert, säuert mit ca. 15 ccm konz. Salzsäure an und äthert aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt eine fast reine Säure, die man, wenn nötig, aus Wasser umkristallisiert. Die zuerst ölige Abscheidung erstarrt beim Kühlen und Reiben.

Ausbeute 12 g.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 48,7°. Sdp. 279,8° (Thermometer im Dampf). Löslich in 168 Teilen Wasser von 20°, viel löslicher in heißem Wasser und noch leichter in Alkohol.

Zimtsäure,

$$C_6H_5-CH{=}CH \cdot COOH$$

Nach einem Verfahren von Tiemann und Herzfeld[2]) werden 20 g Benzaldehyd und 30 g Essigsäureanhydrid, beides frisch destilliert, mit 10 g gepulvertem, frisch entwässertem Natriumacetat im Ölbade von 180° am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, 16 Stunden gekocht. Dann gießt man die noch heiße Masse in die 4—5fache Menge Wasser, treibt mit Wasserdampf den noch unveränderten Benzaldehyd und die Essigsäure vollständig über, neutralisiert den Rückstand heiß mit Kristallsoda und filtriert heiß durch ein angefeuchtetes Faltenfilter von öligen Schmieren ab. Die Zimtsäure wird dann aus dem heißen Filtrat mit Salzsäure gefällt. Nach dem Erkalten

---

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

[2]) Ber. 10 (1877) 68.

saugt man ab, kristallisiert aus Wasser um und trocknet (mehrere Tage) im Vakuum über Schwefelsäure.

Eigenschaften: Monokline Säulen (aus Alkohol) vom Schmp. 133°. Sdp. 300° (korr.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Reichlich löslich in Alkohol und Chloroform.

Zimtsäureäthylester,

$$C_6H_5-CH{=}CH\cdot COOC_2H_5$$

Für eine sehr gute von Claisen [1]) stammende Darstellungsweise gibt H. Erdmann [2]) folgende Ausführungsform an:

In einem Literkolben werden 500 g reiner, trockener Essigester mit 23 g sehr fein zerschnittenem Natrium versetzt. Zu dieser Mischung läßt man unter äußerer Kühlung aus einem Tropftrichter 106 g Benzaldehyd zulaufen. Es findet eine nur wenig merkbare Reaktion statt. Wenn aller Benzaldehyd zugetropft ist, schwimmt aber nur noch sehr wenig Natrium auf dem Gemisch. Wenn das Metall fast völlig verschwunden ist, werden 60 g Eisessig langsam zugefügt, hierauf 500 ccm Wasser. Dann wird das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter gebracht, die sich unten absetzende Lösung von Natriumacetat entfernt und das überstehende Gemisch von Essigester und Zimtester noch zweimal mit je $^1/_2$ Liter Wasser gewaschen. Nachdem noch mit Chlorcalcium getrocknet ist, wird rektifiziert. Bis 110° gehen etwa 300 g Essigester über, dann folgt wenig Benzaldehyd und schließlich bei 276—275° fast reiner Zimtester (etwa 110 g).

Eigenschaften: Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 271°. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei 12°.

o-Nitrozimtsäure und p-Nitrozimtsäure,

$$C_6H_4(NO_2)-CH{=}CH\cdot COOH \quad \text{und} \quad O_2N-C_6H_4-CH{=}CH\cdot COOH$$

Durch Nitrierung von Zimtsäure erhält man ein Gemisch der o- und p-Nitroverbindung. Die Trennung der beiden Isomeren geschieht am besten auf dem Umweg über ihre Äthylester.

Man trägt nach Müller [3]) im Laufe einer Stunde unter beständigem

[1]) Ber. 23 (1890) 976; D.R.P. 53 671.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[3]) Ann. 212 (1882) 124.

Umrühren 50 g sehr fein gepulverte Zimtsäure in die fünffache Menge auf 0° abgekühlter rauchender Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48. Die erhaltene teigige Masse wird mit ungefähr dem zehnfachen Volumen Eiswasser verdünnt, die milchige Flüssigkeit auf einer Nutsche abgesaugt und die hinterbleibende feste Substanz so lange mit Wasser nachgewaschen, bis im ablaufenden Filtrat keine Salpetersäure mittels Indigo mehr nachweisbar ist. Die auf Tontellern getrocknete Masse besitzt schwach gelbliche Farbe.

Ausbeute 62 g (statt theoretisch 65 g).

Die gut getrocknete Substanz wird in 8 Teilen absoluten Alkohols suspendiert und die Flüssigkeit mit einem raschen Strom von Chlorwasserstoff behandelt. Der Alkohol erhitzt sich zum Sieden und nach 1 Stunde ist alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Esters der p-Nitrozimtsäure in schönen geblichweißen Nadeln ab. (Schmp. 137°.) Man destilliert einen Teil des Alkohols vom Filtrat ab und überläßt den Rest der freiwilligen Verdunstung. Anfangs kristallisieren noch ganz geringe Mengen des Esters der p-Verbindung aus. Dann bilden sich schöne, 1/2—1 cm lange gelbe rhombische Kristalle des Esters der o-Nitrozimtsäure (Schmp. 42°). Ein evtl. gleichzeitig mit den Kristallen des o-Esters entstehender weißer Niederschlag besteht aus freier o-Nitrozimtsäure.

Ausbeute aus 100 g roher Nitrosäure 65 g p-Ester und 18 g o-Ester.

Die Verseifung der Ester kann nach Müller[1]) erfolgen durch Kochen der fein gepulverten Substanzen mit ziemlich konz. Sodalösung, Ausfällen der gebildeten Säuren mittels verdünnter Schwefelsäure und Umkristallisieren aus Alkohol. Für die Verseifung des o-Esters empfehlen E. Fischer und Kuzel[2]) folgendes Verfahren als das beste: 150 g des zerriebenen Esters werden in 375 g Wasser fein verteilt. Man bringt 750 g konz. Schwefelsäure hinzu und schüttelt energisch. War der Ester fein genug zerrieben und richtig verteilt, so geht in wenigen Augenblicken alles in Lösung. Jetzt setzt man, mit dem Schütteln fortfahrend, abermals 750 g konz. Schwefelsäure hinzu; in kurzer Zeit beginnt die Nitrozimtsäure in farblosem Zustand auszufallen. Da bei der Vermischung der Schwefelsäure mit dem Wasser die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 110—120° steigt, verläuft die Verseifung des Esters so rasch, daß schon nach 5—7 Minuten eine Probe des Gemisches in verdünntem Ammoniak vollständig löslich ist. Man gießt nun in viel kaltes Wasser, koliert, wäscht mit Wasser aus ud erhält so eine reine, kaum gefärbte o-Nitrozimtsäure.

Eigenschaften: Die o-Nitrozimtsäure kristallisiert (aus Alko-

---

[1]) Ann. 212 (1882) 128.

[2]) Ann. 221 (1883) 266.

hol) in weißen, sehr feinen, verfilzten Nädelchen, die bei 237—240° schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Stehen oder gelindem Erwärmen blau.

Die p-Nitrozimtsäure kristallisiert (ans Alkohol) in feinen, gelblichen Blättchen oder Nädelchen vom Sohmp. 285—286°. Sie ist schwer löslich in siedendem Alkohol und noch schwerer in siedendem Wasser oder Äther.

o-Amidozimtsäure,

$C_6H_4(-CH{=}CH\cdot COOH)(-NH_2)$

Die Reduktion von o-Nitrozimtsäure (s. S. 599) zur Amidosäure wird nach Tiemann und Oppermann[1]) und S. Gabriel[2]) in folgender Weise ausgeführt:

Eine ammoniakalisohe, heiße Lösung der Nitrosäure (1 Teil) wird in eine mit Ammoniak übersättigte, siedend heiße Lösung von 9 Teilen kristallisierten Eisenvitriols eingegossen, wobei sofort Oxydation des Ferrohydroxyds erfolgt. Man läßt den das Reaktionsgemisch enthaltenden Kolben etwa 10 Minuten auf dem heißen Wasserbad, filtriert dann, preßt das Filter aus, engt das Filtrat etwas ein und versetzt es mit Salzsäure, solange eine kristallinische Fällung der Amidosäure eintritt. Die von dieser Fällung abfiltrierte Mutterlauge liefert beim Einengen noch etwas (weniger reine) Amidosäure.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln, die unter Gasentwicklung bei 158—159° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sowie in Alkohol und Äther. Die Lösungen fluoreszieren.

Phenylisokrotonsäure,

$C_6H_5-CH{=}CH-CH_2-COOH$

β-Benzal-propionsäure

Zur Darstellung von Phenylisokrotonsäure eignet sich die folgende Methode von Jayne[3]): Man beschickt tubulierte Retorten mit je 50 g bei 100° getrockneter Phenylparakonsäure (s. Seite 611) und erhitzt mit eingesenktem Thermometer ziemlich rasch auf freier Flamme. Es erfolgt

[1]) Ber. 13 (1880) 2061.
[2]) Ber. 15 (1882) 2204.
[3]) Ann. 216 (1883) 98.

zunächst ruhige Abspaltung von Kohlensäure, bald aber wird die Reaktion heftiger, und sobald die Temperatur 300° erreicht hat, destilliert rein gelbes Öl über, welches in der Vorlage rasch erstarrt. In der Retorte hinterbleibt nur noch ein kleiner kohliger Rückstand. Das Destillat, das neben Phenylisocrotonsäure ziemlich viel α-Naphthol enthält, wird in Natronlauge gelöst. Durch Sättigen der Lösung mit Kohlensäure bringt man das Naphthol zur Abscheidung; man filtriert es ab und fällt dann aus dem Filtrat durch Zusatz von Salzsäure die Phenylisocrotonsäure aus. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus viel siedendem Wasser oder aus wenig Schwefelkohlenstoff.

Der Vorgang läßt sich durch folgende Reaktionsgleichung wiedergeben:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad COOH \\ C_6H_5 \cdot \underset{|}{C}H \cdot CH \cdot \underset{|}{C}H_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CH_2 \cdot COOH + CO_2 \\ \quad\quad\; O\text{———}CO \end{array}$$

Eigenschaften: Lange dünne Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 86°. Wenig löslich in siedendem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff.

Cinnamyliden-malonsäure,

$$C_6H_5—CH : CH—CH : C(COOH)_2$$

Nach einer Vorschrift von Liebermann[1]) verfährt man zur Darstellung der Cinnamylidenmalonsäure folgendermaßen:

Eine Mischung von je 200 g Malonsäure, Zimtaldehyd und Eisessig wird 9 Stunden lang auf einem schwach siedenden Wasserbade, gegen Licht geschützt, erwärmt. Die alsdann zu einem Brei erstarrte Masse wird abgesaugt und mit etwas Chloroform nachgewaschen. Das Rohprodukt 210 g) wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Aus der Mutterlauge vom Rohprodukt läßt sich nach Thiele und Meisenheimer[2]) noch dadurch eine reichliche Menge der Verbindung erhalten, daß man ihr so viel Essigsäureanhydrid zusetzt, als dem bei der Kondensation gebildeten Wasser entspricht, und das Gemisch dann längere Zeit in der Kälte stehen läßt. Es scheidet sich dann noch eine beträchtliche Menge Cinnamylidenmalonsäure ab.

Ausbeute 70—80% der Theorie.

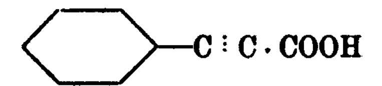
---

[1]) Ber. 28 (1895) 1439.

[2]) Ann. 306 (1899) 252.

Eigenschaften: Tief zitronengelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 208° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Wandelt sich im Sonnenlicht in ein farbloses dimeres Produkt um.

Phenylpropiolsäure,



Phenylpropiolsäure wird durch Behandeln von Phenyldibrompropionsäureäthylester mit Kalilauge erhalten. Den genannten Säureester stellt man dar, indem man zu einer kalten ätherischen Lösung von Zimtsäureester tropfenweise 1 Mol. Brom fügt und den Äther dann im Vakuum abdampft; der Rückstand wird auf Ton abgepreßt. Die Behandlung mittels Alkali geschieht nach folgender, von Liebermann und Sachse[1]) etwas modifizierten Methode Perkins[2]): Man trägt in eine konzentrierte alkoholische Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd 25 g Dibromester ein und erhitzt auf dem Wasserbade 4 Stunden am Rückflußkühler. Dann destilliert man den Alkohol ab, löst den Rückstand in warmem Wasser und filtriert. Beim Ansäuern fällt die Phenylpropiolsäure zuerst ölig aus; sie erstarrt aber bald kristallinisch. Nach dem Waschen mit Wasser, erneutem Lösen in Soda und Fällen mit Säure ist die Verbindung rein. Ausbeute: etwa 60% der berechneten.

Eigenschaften: Trimetrische Prismen, die bei 136—137° (unter Wasser gegen 80°) schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. Sublimierbar.

β-Benzyllävulinsäure,

$$C_6H_5—CH_2 \cdot CH<\begin{matrix}CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot COOH\end{matrix}$$

Nach Erdmann[3]) verfährt man folgendermaßen:

50 g β-Benzallävulinsäure (s. S. 605) werden in einem starkwandigen Kolben von mindestens 1 Liter Inhalt in 300 ccm heißen Wassers suspendiert und 2 Tage hindurch mit 8proz. Natriumamalgam behandelt. Im ganzen werden allmählich 700 g Amalgam eingetragen. Durch allmählichen Zusatz von verdünnter Salzsäure (250 ccm konz. Säure auf 250 ccm Wasser) sorgt man dafür, daß die Flüssigkeit nie alkalische Reaktion annimmt. Tritt alkalische Reaktion auf, so entweicht

[1]) Ber. 24 (1891) 4113; vgl. Philippi und Spenner, Monatsh. 34 (1915) 108.

[2]) J. Chem. Soc. 45 (1884) 172.

[3]) Ann. 254 (1889) 202.

plötzlich unter Bildung eines dicken, leicht übersteigenden Schaumes viel Wasserstoff in Gasform und die schon gebildete Benzyllävulinsäure wird dabei leicht verändert. Sobald daher die Flüssigkeit sich durch Bildung löslicher organischer Natriumsalze zu klären beginnt, setzt man Salzsäure zu, was jedesmal die Bildung einer starken, weißen Trübung hervorruft. Allmählich setzt sich die ausgeschiedene Säure in Ölform ab, anfangs am Boden des Gefäßes, bei zunehmender Konzentration der Salzlösung an der Oberfläche der Flüssigkeit. Sobald alles Amalgam und die angegebene Menge verdünnter Salzsäure eingetragen ist, gießt man vom Quecksilber ab, bringt in die Flüssigkeit Eis und macht mit Natriumkarbonat alkalisch, wobei eine geringe Menge einer schmierigen, im wesentlichen aus Benzylvalerolacton bestehenden Masse hinterbleibt. Man filtriert, schüttelt das Filtrat zur Entfernung geringer Mengen Benzylvalerolacton einmal mit Äther aus und säuert mit Salzsäure an, ohne den Äther aus der wässerigen Flüssigkeit zu verjagen. Die β-Benzyllävulinsäure fällt dabei als Öl aus, welches schnell zu schönen weißen kristallinischen Massen erstarrt. Die Ausbeute beträgt 48 g roher Säure (Schmp. etwa 80°). Man reinigt die Säure durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol. Schon durch einmaliges Umkristallisieren steigt der Schmelzpunkt, der durch geringe Verunreinigungen sehr stark herabgedrückt wird, um 15—16°; weiterhin verändert er sich nur noch wenig.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert in ganz reinem Zustand in 1—2 cm langen, derben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 98 bis 99° (korr.). Im Vakuum fast unzersetzt destillierbar.

d-Benzyllävulinsäure,

$$C_6H_5-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Nach Erdmann[1]) werden 30 g δ-Benzallävulinsäure (s. S. 606) in 300 ccm heißem Wasser suspendiert und in einem starkwandigen, mindestens 1 Liter fassenden Kolben auf dem Wasserbade 4—5 Stunden lang mit 10proz. Natriumamalgam behandelt. Man trägt ziemlich rasch in großen Portionen 560 g Amalgam ein und sorgt durch wiederholten Zusatz von verdünnter Salzsäure (ein Gemisch von 250 ccm konz. Säure mit 250 ccm Wasser) dafür, daß die Flüssigkeit stets sauer bleibt und die entstehenden organischen Natriumsalze zersetzt werden. Nach Beendigung der Reduktion wird die Flüssigkeit mit gepulverter kristallisierter Soda in der Kälte bis zur alkalischen Reaktion versetzt, vom Quecksilber getrennt, einmal mit Äther ausgeschüttelt, um eine kleine Menge nebenbei entstandenen Lactons wegzunehmen, und mit Schwefelsäure versetzt. Die

[1]) Ann. 254 (1889) 202.

Säure fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber sehr rasch kristallinisch. Das Rohprodukt beträgt 50 g. Dasselbe schmilzt bei 78—84°. Gereinigt wird die Säure durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Wasser.

Die Reduktion der δ-Benzallävulinsäure erfolgt bedeutend rascher als die der β-Säure. Läßt man die Einwirkung des Amalgams zu langsam vor sich gehen oder wendet man ein schwächeres Amalgam an, so ist die Ausbeute quantitativ wie qualitativ geringer und das Reaktionsprodukt ist mit einer über 200° schmelzenden Säure verunreinigt. Auch bildet sich mehr δ-Benzylvalerolacton.

Eigenschaften: Lange glänzende Nadeln vom Schmp. 89°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

β-Benzallävulinsäure,

$$C_6H_5-CH=C\begin{matrix}\diagup COCH_3 \\ \diagdown CH_2COOH\end{matrix}$$

Nach Erdmann[1]) verfährt man folgendermaßen:

Man mischt in einem Kolben 212 g Benzaldehyd durch kräftiges Umschütteln mit 164 g frisch geschmolzenem und noch heiß zerriebenem Natriumacetat, fügt 232 g Lävulinsäure hinzu und erhitzt am Rückflußkühler über freier Flamme. Das Acetat löst sich sehr schnell unter Bildung von viel freier Essigsäure, während gleichzeitig eine kräftige Kohlensäureentwicklung stattfindet. Man erhält 3—6 Stunden im schwachen Sieden; die Kohlensäureentwicklung läßt nach einiger Zeit nach und hört schließlich ganz auf, wodurch das Ende der Reaktion angezeigt wird. Der dunkel gefärbte, flüssige Kolbeninhalt wird noch heiß der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei geringe Mengen von unverändertem Benzaldehyd und viel freie Essigsäure übergehen. Die Wasserdampfdestillation ist so zu leiten, daß das Volumen des Kolbeninhaltes nicht wesentlich zunimmt. Ist die Hauptmenge der Essigsäure übergegangen, so gießt man die zurückgebliebene dickflüssige Masse noch warm unter Umrühren in dünnem Strahl in 4 Liter heißen Wassers. Nach dem Erkalten wird die farblose Lösung, welche das β-benzallävulinsaure Natrium enthält, von sehr reichlich ausgeschiedenem hellgelbem Harz abfiltriert und mit Salzsäure versetzt. Dabei fällt die β-Benzallävulinsäure zunächst als Öl; sie erstarrt aber beim Stehen und Reiben mit einem Glasstab, schneller auf Zusatz einiger Kriställchen der reinen Säure,

---

[1]) Ann. 254 (1889) 187.

völlig. Nach einiger Zeit hat sich die Säure in weißen kleinen Kristallen am Boden des Gefäßes abgesetzt; sie wird durch Dekantieren und Absaugen von der Flüssigkeit getrennt. Durch Bildung der erwähnten harzartigen Produkte leidet die Ausbeute natürlich ganz beträchtlich; direkt erhält man nicht viel mehr als 50 g β-Benzallävulinsäure. Durch Auskochen des Harzes mit Wasser, welches mit Soda alkalisch gemacht ist, und Ansäuern des Filtrates werden weitere Mengen Benzallävulinsäure gewonnen, ebenso durch Eindampfen der Mutterlaugen, so daß sich die Gesamtausbeute auf 80 g stellt. Unterläßt man die Destillation mit Wasserdampf und gießt das Reaktionsprodukt sofort in heißes Wasser, so ist die direkte Ausbeute an Benzallävulinsäure geringer, weil infolge der Anwesenheit von viel Essigsäure mehr Benzallävulinsäure in das Harz und in die Mutterlauge geht.

Zur völligen Reinigung kristallisiert man die β-Benzallävulinsäure aus heißem Wasser oder aus Chloroform — mit oder ohne Zusatz von Ligroïn — um.

Eigenschaften: Sehr schöne, weiße, spießige Kristalle (aus Wasser) oder kompakte weiße Kriställchen (aus Chloroform) vom Schmp. 125°. (Geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt beträchtlich.) Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Ligroïn. 5 g der Substanz lösen sich in 200 Teilen kochenden Wassers. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockene (auf dem Wasserbade) und beim Erhitzen der festen Substanz auf 100° tritt unter Braunfärbung teilweise Zersetzung ein.

δ-Benzallävulinsäure,

$$C_6H_5—CH{=}CH—CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Die δ-Benzallävulinsäure bildet sich aus Benzaldehyd und lävulinsaurem Natrium in wässeriger Lösung, wenn man die verdünnte etwas freies Natriumhydroxyd enthaltende Lösung erwärmt. Eine Schwierigkeit ist dabei nach Erdmann[1]), daß sich die Säure unter den Bedingungen ihrer Bildung sehr leicht weiter verändert. Dies wird nach dem folgenden Verfahren vermieden:

Je 20 ccm Benzaldehyd ($^1/_5$ Mol.) werden in einem Zweiliterkolben mit 200 ccm 96proz. Alkohol gelöst; dazu gibt man 22 ccm geschmolzene Lävulinsäure ($^1/_5$ Mol.) und 500 ccm siedend heißes Wasser; unter Umschütteln läßt man zuletzt 100 ccm 12proz. Natronlauge ($^3/_{10}$ Mol.) zufließen. Schon beim Zusammengeben der Flüssigkeiten tritt klare Lösung

[1]) Ann. 258 (1890) 129.

ein. Während man nun diesen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, wird ein zweiter in derselben Weise beschickt.

Die Reaktion verläuft sehr schnell; bei einzelnen Kolben ist sie schon nach 2 Minuten langem Erhitzen beendet. Voraussetzung hierfür ist, daß das angewendete Wasser siedend heiß und die Natronlauge karbonatfrei ist, und daß die angegebene Konzentration der Natronlauge genau eingehalten wird.

Zeigt das Klarbleiben einer herausgenommenen Probe beim Abkühlen das Ende der Reaktion an, so kühlt man den Kolbeninhalt ab und säuert ihn mittels verdünnter Salzsäure an.

Die Säure scheidet sich zuerst milchig ab, wird dann rasch kristallinisch; sie ist aber gelblich gefärbt, fühlt sich klebrig an und riecht nach Benzaldehyd. Letzterer muß schnell entfernt werden, damit er nicht durch Oxydation in Benzoesäure übergeht, die von der Benzallävulinsäure schwer zu trennen wäre. Man isoliert deshalb das Rohprodukt, sobald es kristallin geworden, auf einem Coliertuch und unterwirft es einer Behandlung mit Wasserdampf, der den Benzaldehyd entfernt. Dann wird die Säure mit viel heißem Wasser aufgenommen, wobei ein fast farbloses, in Alkalien lösliches Harz hinterbleibt.

Aus der heißen wässerigen Lösung scheidet sich die Säure beim Erkalten zuerst in Öltröpfchen ab, welche der Flüssigkeit ein milchiges Aussehen geben. Dieselben erstarren allmählich teils zu blättrigen, teils zu nadelförmigen Kristallen vom Schmp. 116—120°. Die Ausbeute an einmal umkristallisierter Säure beträgt etwa 26% der Theorie. Das Produkt ist jedoch noch durch eine Spur von Benzalangelikalacton verunreinigt und löst sich deshalb nicht klar in kohlensaurem Natrium auf. Zur Abscheidung dieses Lactons wird die Säure in der berechneten Menge kohlensauren Natriums heiß gelöst. Die konz. Lösung ist namentlich in der Hitze klar, aber nach dem Verdünnen mit Wasser trübt sie sich merklich und allmählich scheiden sich in kleiner Menge seideglänzende Kriställchen des Lactons aus. Aus der filtrierten Lösung des Natriumsalzes wird die Säure wieder durch Salzsäure gefällt und nochmals aus Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Die δ-Benzallävulinsäure kann ein sehr verschiedenes Aussehen zeigen. In noch nicht völlig reinem Zustand scheidet sie sich gewöhnlich in Blättchen ab, während die ganz reine Säure gewöhnlich weiße kompakte Nädelchen bildet, denen sich aber regelmäßig auch blätterige Kriställchen zugesellen. Schmelzpunkt beider Formen 120°. 1 Teil löst sich in 85 Teilen Wasser von 100°, in 1800 Teilen von 13°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

Benzoylessigester,

C_6H_5—$CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$

Benzoylessigester wird durch Spaltung von Benzoylacetessigester dargestellt, eine Reaktion, die sich nach Claisen[1]) am glattesten mit 8—10proz. wässerigem Ammoniak durchführen läßt.

Man löst Benzoylacetessigester (s. S. 609) in der 2—3fachen Gewichtsmenge wässerigen 8—10proz. Ammoniaks auf. Zunächst entsteht beim Schütteln eine klare Lösung, aber nach ganz kurzer Zeit fällt unter spontaner Erwärmung ein Öl aus, das aus fast reinem Benzoylessigester besteht.

Man kann auch von dem rohen, bei der Darstellung des Benzoylacetessigesters entstehenden Natriumsalz ausgehen, indem man dasselbe zu je 40 g in 100 ccm Wasser löst und 9 g Salmiak und 25 ccm 10proz. Ammoniak zufügt. Die rasch sich trübende Flüssigkeit wird unter öfterem Umschütteln 5—10 Minuten auf dem Wasserbade auf 35—40° erwärmt.

Man äthert aus, wäscht den Auszug mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium, destilliert den Äther ab und rektifiziert den Rückstand im Vakuum, wobei fast alles innerhalb 6—8° (unter 18 mm Druck bei 159 bis 165°) übergeht. Die erhaltene Substanz ist rein.

Aus 424 g rohem Natriumsalz des Benzoylacetessigesters (das aus 200 g Acetessigester zu erhalten ist) entstehen 190—200 g Benzoylessigester.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die unter 11 mm Druck bei 147—149° unzersetzt destilliert. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt.

β-Benzoyl-propionsäure,

C_6H_5—$CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

Diese Säure läßt sich unschwer durch Kondensation von Bernsteinsäureanhydrid und Benzol mittels Aluminiumchlorid synthetisieren. Die Ausbeute ist aber stark abhängig von den Arbeitsbedingungen. Gut erprobt ist folgende Vorschrift von Kohler und Engelbrecht[2]):

70 g Bernsteinsäureanhydrid und 100 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid werden in einer großen Reibschale gründlich miteinander vermischt. Das Anhydrid muß frei von Säure und direkt vor der Verwen-

[1]) Ann. 291 (1896) 70.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 41 (1919) 768.

dung getrocknet sein. Während des Znsammenreibens, das gar nicht zu gründlich gemacht werden kann, soll keine merkbare Reaktion eintreten. Zu der Mischung fügt man 350 g trockenes Benzol, und zwar anfangs in kleinen Portionen und unter beständigem Rühren. Anfangs tritt bei jedem Zusatz lebhafte Reaktion auf; erst wenn dies nicht mehr der Fall ist, wird das noch übrige Benzol in einer Portion zugegeben. Die gebildete Paste wird sodann noch eine Stunde gründlich (mit der Hand) gerührt. Nun bringt man das Reaktionsgemisch in eine weithalsige Flasche, verschließt diese mit einem Chlorcalciumrohr und läßt sie bei Zimmertemperatur 10 bis 12 Stunden stehen.

Die Zerlegung des Gemisches geschieht folgendermaßen: Man trägt die Paste in ein Gemisch von fein zerstoßenem Eis und Salzsäure ein, hebt die benzolische Schicht ab und destilliert das Benzol mit Wasserdampf ab. Der Rückstand ist ein rotes Öl, das beim Erkalten erstarrt. Diese Substanz, zusammen mit farblosen Kristallen, die aus dem Wasser ausgeschieden werden, filtriert man ab. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser. Die Benzoylpropionsäure scheidet sich dann in reinem Zustand in Form farbloser Nadeln ab. Ausbeute: gewöhnlich 60—65% der theoretischen.

E i g e n s c h a f t e n : Weiße Prismen, die bei 116,5° schmelzen; wird wenig oberhalb des Schmelzpunktes rot. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem; beim Erhitzen mit Wasser schmilzt die Substanz zunächst und löst sich dann auf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; fast unlöslich in Ligroin.

Benzoyl-acetessigester,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} \Big> CH \cdot COOC_2H_5$$

Acetyl-benzoyl-essigester

Wie C l a i s e n [1]) festgestellt hat, wird beim Benzoylieren von Acetessigester glatte Umsetzung mit fast theoretischer Ausbeute nur durch Arbeiten mit solchen molekularen Mengenverhältnissen erreicht, welche folgendem Reaktionsschema entsprechen:

2 Mol. Natriumacetessigester + 1 Mol. Benzoylchlorid = 1 Mol. Natrium-benzoylacetatessigester + 1 Mol. Acetessigester + NaCl.

Dieser Erfahrung wird folgende Arbeitsweise gerecht: Man löst 35,4 g Natrium in absolutem Alkohol zum Volumen von 600 ccm. 300 ccm dieser Lösung werden mit 100 g Acetessigester vermischt und, nachdem man dieses Gemisch auf 5° abgekühlt hat, aus einer Bürette tropfenweise im Lauf von 10—15 Minuten mit 45 ccm Benzoylchlorid versetzt. Die

[1]) Ann. 291 (1896) 67.

Temperatur soll dabei so gehalten werden, daß sie 12° nicht übersteigt. Nun läßt man das Reaktionsgemisch $^1/_2$ Stunde stehen und wiederholt diese Behandlung, indem man nach Zusatz von 150 ccm Natriumäthylatlösung allmählich 22,5 ccm Benzoylchlorid zutropfen läßt. Nach erneutem Stehen fährt man mit der abwechselnden Zugabe von Natriumäthylat und Benzoylchlorid fort, indem man immer die Hälfte der Menge des letzten Zusatzes verwendet, bis insgesamt 600 ccm Natriumäthylatlösung und 90 ccm Benzoylchlorid verbraucht sind, was etwa $2^1/_2$—3 Stunden beansprucht. Schon nach dem zweiten Zusatz hat sich die Mischung in einen dicken, gelben, feinkristallinischen Brei (Natriumbenzoylacetessigester mit beigemengtem Kochsalz) verwandelt. Nach dem letzten Zusatz wird 12 Stunden stehen gelassen, worauf man auf einer großen Nutsche absaugt und mit etwas Äther nachwäscht. Äther scheidet aus dem Filtrat noch etwas Natriumenolat ab, das ebenfalls abgesaugt und mit der Hauptmenge vereinigt wird. 200 g Acetessigester geben etwa 420 g feste Ausscheidung.

Durch Lösen in möglichst wenig Alkohol auf dem Wasserbade (unter Vermeidung zu langen Erhitzens) und Abfiltrieren von dem Chlornatrium kann das Natriumenolat leicht gereinigt werden. Aus dem Filtrat scheidet es sich nach einigem Stehen in schönen gelben, kristallinischen Drusen ab. Für die Darstellung des freien Esters ist indessen diese Reinigung nicht notwendig. Vielmehr löst man das abgesaugte rohe Produkt direkt in der dreifachen Menge Wasser und fügt unter Eiskühlung Essigsäure zu, bis das Öl vollständig gefällt ist. Das Öl nimmt man mit Äther auf, trocknet die Lösung über Chlorcalcium, destilliert den Äther ab und entfernt letzte Spuren desselben durch längeres Einstellen in ein Vakuum über Schwefelsäure. Der so resultierende Benzoylacetessigester (160 g aus 100 g Acetessigester) ist praktisch rein.

Zur Prüfung auf genügende Reinheit destilliert man einen Teil aus einem Kolben mit nicht zu hohem seitlichem Ansatz. Die Substanz muß fast unzersetzt bei 175—182° unter 19 mm Druck destillieren. Schon geringe Beimengungen verhindern, daß der Ester unzersetzt siedet. Die Gesamtmenge zu destillieren hat keinen Zweck, weil der Ester durch die Destillation nicht reiner wird. In verdünnter Sodalösung muß die Substanz vollkommen löslich sein. Ester, von dem eine kleine Probe bei ihrer Destillation Zersetzung erleidet, kann durch Lösen in Natriumkarbonatlösung und Wiederausfällen mit Essigsäure rein erhalten werden, da etwa vorhandene geringe Mengen Benzoesäure und etwaige andere Beimengungen gelöst bleiben.

Eigenschaften: Dickes Öl, welches (wenn rein) unter 19 mm Druck bei 175—182°, unter 50 mm bei 202° nahezu unzersetzt siedet. Unter gewöhnlichem Druck zersetzt es sich bei der Destillation unter Bil-

dung von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Benzoesäure, Benzoesäureäthylester und anderen Produkten. Wird beim Kochen mit Wasser gespalten. Die alkoholische Lösung des Esters wird von Eisenchlorid braunrot gefärbt.

α-Oxy-styrylessigsäure,

$$C_6H_5—CH{=}CH \cdot CH(OH) \cdot COOH$$

Benzalmilchsäure

Nach R. Fittig[1]) läßt sich diese Säure aus ihrem Nitril, dem Zimtaldehydcyanhydrin (s. S. 641), auf folgendem Weg gewinnen: Je 10 g des reinen Nitrils werden in 30 g Äther gelöst und unter Eiskühlung allmählich mit soviel konz. Salzsäure versetzt, als sich beim Umschütteln homogen damit mischt. Nach 10 Minuten entfernt man die Eiskühlung und läßt das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen. Bald tritt unter Rotfärbung der Flüssigkeit eine Kristallabscheidung (z. T. Salmiak) auf. Nach drei Tagen, nämlich wenn die Abscheidung nicht mehr zunimmt, wird die dicke Reaktionsmasse mit kaltem Wasser versetzt. Man fügt dann noch etwas Äther hinzu, schüttelt durch, hebt die ätherische Lösung ab und zieht die wäßrige Lösung noch einige Male mit Äther aus. Der Äther wird dann abdestilliert und die hinterbleibende Säure dadurch von einer kleinen Menge ihres Amids befreit, daß man die Substanz mit verdünnter Sodalösung (nicht zu konz.!) mehrmals durchschüttelt. Die Oxystyrylessigsäure geht dabei in Lösung, das Amid bleibt ungelöst. Man filtriert, versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure, saugt die abgeschiedene Säure ab, wäscht sie mit kaltem Wasser und kristallisiert sie aus siedendem um.

Eigenschaften: Büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 137°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Äther. Fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ganz unlöslich in Ligroin.

Phenylparaconsäure,

$$C_6H_5—\underset{|}{CH} . \overset{COOH}{\overset{|}{CH}} \cdot \underset{|}{CH_2}$$
$$O———CO$$

Für die Darstellung von Phenylparaconsäure eignet sich folgende Vorschrift von H. Erdmann[2]):

[1]) Ann. 299 (1898) 20.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894: Verlag von F. Enke.

Man mischt in einem mit Kühler versehenen Kolben 100 g gepulvertes Bernsteinsäureanhydrid mit 82 g frisch geschmolzenem und noch warm zerriebenem Natriumacetat, fügt unter Umschütteln 106 g Benzaldehyd hinzu und erhitzt den Kolben im Ölbade auf 120—130°. Das Ende des Kühlers verbindet man mit einem abwärts gerichteten Rohr, welches in einem Reagenzglase unter etwas Wasser endet. Die Reaktion beginnt unter schwacher Bräunung des Kolbeninhaltes und Kohlensäureentwicklung, die man durch vorgelegtes Barytwasser erkennen kann. Man erniedrigt nun die Temperatur des Bades auf etwa 110°, so daß die Gasentwicklung immer nur eine ganz schwache ist. Nach zehnstündigem Erhitzen übergießt man die heiße Reaktionsmasse mit kochendem Wasser und treibt mit Wasserdampf den unveränderten Benzaldehyd und die Hauptmenge der freigewordenen Essigsäure ab.

Aus dem Destillationsrückstand wird, nachdem er auch durch Filtration gereinigt ist, mittels Salzsäure die Phenylparaconsäure zur Abscheidung gebracht. Aus der beim Absaugen der Kristalle anfallenden Mutterlauge läßt sich durch Einengen noch etwas Phenylparaconsäure erhalten; dieser Anteil enthält jedoch freie Bernsteinsäure, weshalb er zu deren Beseitigung mit kaltem Wasser ausgezogen werden muß.

Die rohe Phenylparaconsäure wird getrocknet, gepulvert und in einem Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, um die vorhandene Phenylisocrotonsäure zu entfernen. Die zurückgebliebene Phenylparaconsäure wird aus kochendem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Lange, sehr glänzende Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 99°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol; ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Phenylglycin,

$$C_6H_5—NH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

Anilinoessigsäure

Phenylglycin wird von der chemischen Industrie billig geliefert, so daß seine Darstellung in größerer Menge im Laboratorium nicht lohnend ist. Zur Darstellung in kleinem Maßstab kann folgende Vorschrift von J. Houben[1]) dienen:

9,5 g Anilin werden mit einer Lösung von 9,3 g Chloressigsäure und 4 g Natriumhydroxyd in 60 ccm Wasser am Rückflußkühler gekocht. In wenigen Minuten entsteht eine klare, hellgelbe Lösung, auf der nur

[1]) Ber. 46 (1913) 3988.

einige kleine, farblose Öltröpfchen schwimmen. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einem schwachgelben Kristallbrei. Die eisgekühlte Masse wird abgesaugt und vorsichtig mit eiskaltem Wasser gewaschen. Ausbeute etwa 80% der theoretischen.

Eigenschaften: Kleine Kristalle vom Schmp. 126—127°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Äther.

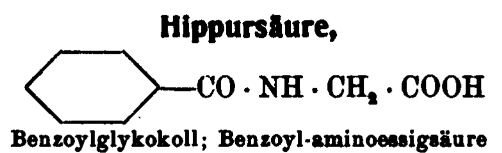
Phenylglycin-o-carbonsäure,

C_6H_4 —NH · CH$_2$ · COOH
—COOH

Nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) werden 6,8 Teile Anthranilsäure und 4,7 Teile Monochloressigsäure mit 50 Teilen Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die entstandene Säure scheidet sich bei mehrstündigem Stehen der erkalteten Lösung körnig-kristallinisch aus. Sie wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Gelbliches, kristallinisches Pulver, das bei ca. 198° unter Zersetzung schmilzt. Die alkoholische Lösung fluoresziert stark blau.

Hippursäure,



Benzoylglykokoll; Benzoyl-aminoessigsäure

Man läßt nach Baum[2]) zu einer mit Natronlauge (entsprechend einer Menge von $2^1/_2$ Mol. Natriumhydroxyd) versetzten konz. wässerigen Lösung von Glykokoll unter Schütteln einen kleinen Überschuß von Benzoylchlorid zutropfen. Wenn nach Beendigung der Reaktion der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, wird mit Salzsäure angesäuert. Die (zusammen mit Benzoesäure) ausgefallene Hippursäure wird mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Lange Säulen, die bei 190° schmelzen. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. 600 Teile Wasser von 0° lösen 1 Teil Hippursäure. Unlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Wird nur sehr langsam von kochenden Alkalien, rascher von starken Mineralsäuren verseift.

---

[1]) D.R.P. 56273; Friedländer III, 281.

[2]) Z. physiol. Chem. 9 (1885) 465.

Hippursäureäthylester,

C_6H_5—CO · NH · CH_2 · CO · OC_2H_5

Nach H. Erdmann [1]) trägt man in einen Kolben von ca. 1 1/2 Liter Inhalt 200 g Hippursäure in 450 ccm absoluten Alkohol ein und leitet so lange Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit, bis die Hippursäure vollkommen gelöst ist. Dann läßt man einige Zeit stehen und gießt die salzsäurehaltige Lösung in Wasser, wobei sich der Ester in festem Zustand abscheidet. Man saugt ab und nimmt mit Äther auf. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge geschüttelt (um Alkohol und Salzsäure zu entfernen) und über geschmolzenem Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt der reine Ester.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus siedendem Wasser), welche bei 60,5° schmelzen. Oberhalb 180° destilliert der Ester unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Oxanilsäure,

CO · NHC_6H_5
|
COOH

Zur Darstellung von Oxanilsäure erhitzt man nach O. Aschan [2]) 20 g Anilin und 25 g wasserfreie Oxalsäure in einem Kolben im Ölbade. Die Wasserabspaltung beginnt bald und ist bei 130—140° sehr lebhaft. Wenn diese Temperatur eingehalten wird, so ist die Umsetzung nach 1 Stunde beendet. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Erkalten gepulvert und in 300—400 ccm siedenden Wassers gelöst. Man filtriert, wenn nötig, heiß und läßt erkalten. Hierbei scheidet sich das saure Anilinsalz der Oxanilsäure in großen, schwach gelbgefärbten Blättern ab, die nach dem Filtrieren und Waschen mit kaltem Wasser fast frei sind von Oxalsäure.

Ausbeute 24 g.

Zur Abscheidung der freien Säure erhitzt man 250 ccm verdünnte Schwefelsäure (aus 1 Vol. konz. Schwefelsäure und 24 Vol. Wasser) zum Sieden und trägt das Anilinsalz allmählich in die Lösung ein, wobei es sich beim Umschütteln löst. Man kocht nach der Auflösung der letzten Portion noch 2 Minuten und läßt erkalten. Die Lösung samt der auskristallisierten Oxalsäure wird dann mit 200 ccm Äther, der die Oxanilsäure überaus leicht auflöst, ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

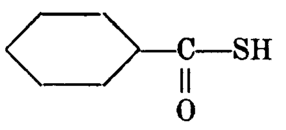
[2]) Ber. 23 (1890) 1820.

der etwas gelbgefärbte Rückstand aus wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Ausbeute ca. 14 g.

Eigenschaften: Glänzende farblose Nadeln vom Schmp. 149°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in heißem Benzol. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Äther, schwer in Ligroin.

Thiobenzoesäure,



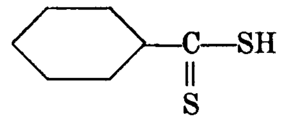
Monothiobenzoesäure

Das Kaliumsalz der Thiobenzoesäure wird nach Kym[1]) erhalten durch Eintragen von 20 g Benzoylchlorid in eine kalte alkoholische Lösung von 20 g Ätzkali, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist. Man filtriert vom abgeschiedenen Chlorkalium ab und dampft das alkoholische Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene.

Um die freie Säure zu erhalten, löst man das Kaliumsalz in Wasser, setzt im Überschuß verdünnte Schwefelsäure hinzu und äthert aus. Nach dem Trocknen wird die ätherische Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre eingedampft.

Eigenschaften: Ölige, schweflig riechende Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrt und dann gegen 24° schmilzt. Unlöslich in Wasser; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff. Diese Lösungen scheiden beim Stehen an der Luft Kristalle von Benzoyldisulfid ab.

Dithiobenzoesäure,



Dithiobenzoesäure kann nach Houben und Pohl[2]) auf folgendem Weg dargestellt werden:

Man bereitet aus 6,2 g Magnesiumspänen und 40 g Brombenzol in 100—150 ccm absolutem Äther unter Zusatz von einem Körnchen Jod eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid. In die entstandene Lösung läßt man unter Kühlen mit Eis-Kochsalz 19,3 g Schwefelkohlenstoff (1 Mol.) eintropfen. Unterläßt man es, zu kühlen, so beginnt die Reaktionsflüssigkeit bald zu sieden, was die Ausbeute beeinträchtigt. Nach

[1]) Ber. 32 (1899) 3533 Anm.

[2]) Ber. 39 (1906) 3224.

etwa halbstündigem Schütteln des Reaktionsgefäßes läßt man das Reaktionsgemisch ca. 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, kühlt dann wieder gut ab und zersetzt mit Eis. Bleibt bei der Zersetzung die Temperatur sehr niedrig, so treten nur ganz unbedeutende Mengen von Schwefelwasserstoff auf, der sich andernfalls sehr bemerkbar macht. Die dunkelrot gefärbte Reaktionsflüssigkeit liefert bei dieser Behandlung zwei ähnlich gefärbte Schichten, deren untere das entstandene Magnesiumdithiobenzoat enthält und zur Entfernung von Nebenprodukten noch zweimal mit kleinen Mengen Äther ausgeschüttelt wird. Die so gewonnene Salzlösung kann direkt zur Herstellung anderer Salze, z. B. des Bleisalzes der Dithiobenzoesäure, benutzt werden. Versetzt man sie unter Kühlung mit eisgekühlter Salzsäure, so scheidet sich die Dithiosäure als violettrotes Öl aus, das mit Äther leicht ausgezogen werden kann und demselben eine prachtvolle intensiv karminrote Farbe erteilt. Eine solche ätherische Lösung ist ziemlich haltbar. Destilliert man den Äther ab, so verharzt die zurückbleibende Säure beim Stehen an der Luft beträchtlich und löst sich schon nach kurzer Zeit nur noch zum Teil in Äther auf.

Ausbeute ca. 70% der Theorie.

Eigenschaften: Schweres, dunkelviolettrotes, leicht zersetzliches Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Lösungen erzeugen auf der Haut braunschwarze Flecke von großer Beständigkeit.

Phenyl-thioglykolsäure,

$$C_6H_5—S—CH_2—COOH$$

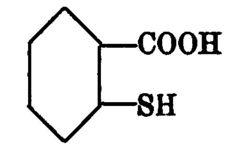
Phenylmercapto-essigsäure

Zur Darstellung von Phenylthioglykolsäure wird nach Ramberg[1]) eine Lösung von Thiophenol in Natronlauge in eine konz. Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge chloressigsauren Natriums gegossen. Nach einigen Minuten scheidet sich das Natriumsalz der Phenylthioglykolsäure in solcher Menge ab, daß die ganze Lösung erstarrt. Das Salz wird abgesaugt. Die Mutterlauge liefert beim Einengen eine weitere Ausbeute. Daß dieser Anteil durch Chlornatrium verunreinigt ist, stört bei der Darstellung der freien Säure nicht. Das so erhaltene Natriumsalz wird in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Durch Extrahieren mit Äther und Eindampfen erhält man die freie Säure.

Eigenschaften: Große dünne Tafeln vom Schmp. 61—62° Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. In jedem Verhältnis mit Alkohol und Äther mischbar. Sehr beständig.

[1]) Z. physik. Chem. 34 (1900) 562.

Thiosalicylsäure,



Thiophenol-o-carbonsäure

I. Aus Rhodanbenzoesäure

Eine möglichst konz. Lösung von diazotierter Anthranilsäure, dargestellt aus 10 g Anthranilsäure, $2^1/_2$ Mol. HCl und der erforderlichen Menge Nitrit, wird nach Friedländer[1]) in eine mit wenig Wasser zu einem Teig angerührte auf 70° erwärmte Mischung von Kupferrhodanür (aus 20 g Kupfersulfat) und 20 g Rhodankalium eingetragen. Die Rhodanbenzoesäure scheidet sich dann unter vorübergehender Schwarzfärbung und lebhafter Stickstoffentwicklung als lichtockergelber Brei aus und wird nach dem Absaugen von Rhodankupfer durch Umlösen mit Sodalösung oder Extrahieren mit Alkohol getrennt.

Die Überführung der Rhodanbenzoesäure (Schmp. 154—155°) in Thiosalicylsäure erfolgt am einfachsten durch Eindampfen der alkalischen Lösung mit etwa der doppelten Menge Schwefelnatrium ($Na_2S \cdot 9H_2O$) bis zur Trockene. Säuren fällen die Thiosalicylsäure aus der wässerigen Lösung des Rückstandes als schwach gelben, voluminösen Niederschlag aus, der von etwas Schwefel durch Umlösen aus Ammonkarbonat befreit werden kann. Etwaige Anwesenheit von Dithiosalicylsäure ist daran zu erkennen, daß die Substanz in Alkohol nicht vollständig löslich ist.

II. Aus Benzolsulfinsäure

Nach Gattermann[2]) trägt man in eine Lösung von 20 g Benzoesäure-o-sulfinsäure in 200 g Wasser, die mit 100 g konz. Salzsäure versetzt ist, ca. 100 g Zinkstaub ein, wobei sich eine reichliche Menge eines flockigen Niederschlages bildet. Nach dem Abfiltrieren wird sowohl der Niederschlag als auch das Filtrat ausgeäthert. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand ist ein Gemisch von Thiosalicylsäure und Dithiosalicylsäure. Zur vollständigen Reduktion wird er in 100 g Alkohol gelöst; in diese Lösung leitet man etwa 30 g Chlorwasserstoff und trägt dann unter Kühlung 50 g Zinkstaub ein. Nach dem Abfiltrieren wird der größte Teil des Alkohols bei 50° verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich ziemlich reine Thiosalicyl-

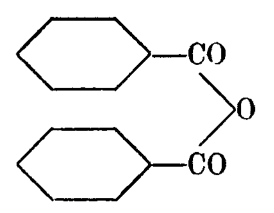
[1]) Ann. 351 (1907) 399; s. auch Farbenchem. Praktikum von Möhlau und Bucherer (Abschnitt: Thioindigorot).

[2]) Ber. 32 (1899) 1149.

säure (10 g) abscheidet. Sie wird durch Umkristallisieren aus viel Wasser gereinigt.

Eigenschaften: Gelbe, prismatische Kristalle vom Schmp. 164—165°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

Benzoesäureanhydrid,



Zur Darstellung von Benzoesäureanhydrid folgt man zweckmäßig einer Vorschrift von A. Kaufmann und A. Luterbacher[1]), nach der man folgendermaßen verfährt: 200 g trockenes Benzol, 48,8 g Benzoesäure (1 Mol.) und 41 g konstant siedendes Essigsäureanhydrid (1 Mol.) werden 6 Stunden am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Dann wird der Kühler durch einen Fraktionieraufsatz ersetzt und die Flüssigkeit destilliert. Zunächst geht das Benzol und die Essigsäure über; dann steigt das Thermometer rasch auf 330°. Zwischen 330° und 347° destillieren 9—10 g einer Substanz, die, in verschiedenen Fraktionen aufgefangen, in der Vorlage sofort zu langen farblosen Nadeln erstarrt. Diese Anteile zeigen unscharfe Schmelzpunkte zwischen 77° und 90°. Bei 347—348° (unkorr.) endlich geht reines Benzoesäureanhydrid über, das nach kurzem Stehen vollständig erstarrt und dann den scharfen Schmelzpunkt 42° zeigt. Ausbeute: etwa 36 g, d. i. 81% der theoretischen.

Eigenschaften: Schöne Prismen vom Schmp. 42°. Selbst gegen heiße Sodalösung verhältnismäßig beständig. Unlöslich in Wasser; ziemlich löslich in Alkohol und Äther. Wird von kaltem Wasser sehr langsam angegriffen.

Benzoylsuperoxyd,

C_6H_5—C—O—O—C—C_6H_5 (mit C=O an beiden C)

Benzoperoxyd

Man versetzt zur Darstellung von Benzoylsuperoxyd nach Pechmann und Vanino[2]) ca. 10proz. Wasserstoffsuperoxydlösung unter

[1]) Ber. 42 (1909) 3484.

[2]) Ber. 27 (1894) 1511; Arch. Pharm. 253 (1915) 426.

Kühlung mit etwas weniger als der berechneten Menge Benzoylchlorid und Natronlauge und schüttelt so lange, bis die entstehende kristallinische Ausscheidung sich nicht mehr vermehrt und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Das erhaltene Produkt kristallisiert man aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser um, oder man löst es nach Baeyer und Villiger in Chloroform auf und fällt mit Methylalkohol[1]).

Ausbeute gegen 70% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Prismen. Schmp. 104—105°, nach Baeyer und Villiger 106—108°, nach Nef 110°. Löslich in Wasser. Leicht löslich in Äther und Benzol. Verpufft beim Erhitzen.

Benzopersäure,

$$C_6H_5—\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O—OH$$

Monobenzoylwasserstoffsuperoxyd

Zur Herstellung von Benzopersäure löst man nach Baeyer und Villiger[2]) Benzoylsuperoxyd in Äther und fügt die Lösung von der einem Atom entsprechenden Menge Natrium in Alkohol hinzu. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz der Benzopersäure aus, während Benzoesäureäthylester in Lösung geht. Es wird dann zur Gewinnung der Säure das Natriumsalz mit der zur Lösung des Niederschlages hinreichenden Menge Wasser geschüttelt, die Lösung des Salzes durch mehrfaches Ausziehen mit Äther von Benzoesäureester befreit und dann angesäuert. Die ölig zur Abscheidung gekommene Benzopersäure wird hierauf mit Chloroform aufgenommen und letzteres nach dem Trocknen mit Natriumsulfat im Vakuum mit Hilfe eines schwachen, trockenen Kohlensäurestromes verjagt. Die Persäure hinterbleibt als eine farblose, noch etwas Benzoesäure enthaltende Kristallmasse.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 80%.

Um aus dem Natriumsalz die Säure in ganz reinem Zustande zu gewinnen, stellt man zunächst das Bariumsalz her, indem man das aus 5 g Benzoylsuperoxyd erhaltene Natriumsalz in 300 ccm Wasser aufnimmt und mit einem Überschuß von Bariumchlorid versetzt. Das sich in Nadeln abscheidende Bariumsalz wird nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen, mit Eiswasser aufgeschlämmt und in gefrorene verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Die Flüssigkeit wird dann mit Chloroform

[1]) Adolf v. Baeyers Gesammelte Werke, 2, 734.

[2]) Ber. 33 (1900) 858, 1576.

extrahiert und das Lösungsmittel nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat im Vakuum mit Hilfe eines schwachen, trockenen Kohlensäurestroms verjagt. Auf diese Weise erhält man ein analysenreines Präparat.

Eigenschaften: Farblose, blätterige Kristalle vom Schmp. 41 bis 43° (aus stark abgekühltem Benzin). Sehr flüchtig. Zerfließt mit wenig Wasser zu einem Öl, das sich in Wasser nur wenig löst. Schwer löslich in Benzin, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten. Besitzt durchdringende, an unterchlorige Säure erinnernden Geruch.

Phthalid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

Wie Reissert[1]) gefunden hat, läßt sich Phthalid in nahezu quantitativer Ausbeute durch alkalische Reduktion von Phthalimid erhalten. Der Reaktionsverlauf ist dabei folgender:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle NH + H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle NH$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle NH + H_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2OH\\ \\ CO\cdot NH_2\end{matrix}\right. = NH_3 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O$$

147 g Phthalimid werden im Verlauf von $^1/_2$ Stunde in ein Gemisch von 400 g 20proz. Natronlauge und 180 g Zinkstaub (von 70%), welches mit Rührwerk bewegt und von außen mit Eiswasser gekühlt wird, eingetragen. Man rührt dann noch $^1/_2$ Stunde, versetzt den entstandenen dicken Brei mit 400 ccm Wasser und erwärmt anfangs gelinde, später, wenn die heftige Ammoniakentwicklung nachgelassen hat, bis zum Sieden und setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeitsmenge nur noch 400 ccm beträgt. Nun wird vom Zinkschlamm abgesaugt und mit hochkonz. Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion auf Kongopapier versetzt. Wird hierbei jede Erwärmung vermieden, so besteht der ausfallende Niederschlag aus Oxymethylbenzoesäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2OH\\ COOH\end{matrix}$, andernfalls sind der Säure wechselnde Mengen von Phthalid beigemengt. Wegen der geringeren Wasserlöslichkeit des Phthalids empfiehlt es sich, das Produkt gleich vollständig in dieses überzuführen, indem man die Flüssigkeit mit dem Nieder-

[1]) Ber. 46 (1913) 1489.

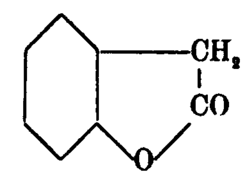
schlag 1 Stunde lang am Rückflußkühler kocht. Beim Erkalten scheidet sich dann das Phthalid in fast farblosen Massen aus.

Ausbeute an Rohprodukt ungefähr 95% der Theorie.

Das so gewonnene Rohprodukt enthält noch geringe sodalösliche Beimengungen, sowie ein schwer lösliches, wahrscheinlich in die Reihe der Diphthalylverbindungen gehöriges Nebenprodukt. Man reinigt es, wenn man eine ganz reine Substanz haben will, entweder durch Destillation oder indem man es zunächst mit so viel verdünnter Sodalösung digeriert, daß die Flüssigkeit auch nach längerem Stehen alkalisch bleibt, und darauf aus Wasser umkristallisiert, wobei der schwer lösliche Körper zurückbleibt.

Eigenschaften: Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 73—74°. Sdp. 290° (Thermometer im Dampf). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Isocumaranon,



o-Oxyphenylessigsäurelacton

Zur Darstellung von Isocumaranon führt man nach Marschalk[1]) Oxindol in o-Oxyphenylessigsäure über und verwandelt diese in ihr Lacton.

10 g Oxindol, 16 g Bariumhydroxyd und 250 ccm Wasser werden in einem Autoklaven 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. In die erkaltete Lösung des so entstandenen Bariumsalzes werden 5,1 g Natriumnitrit eingetragen; dann wird mit Eis gekühlt. Die kalte Lösung läßt man in überschüssige eiskalte, verdünnte Schwefelsäure einfließen. Die Lösung trübt sich verhältnismäßig wenig. Nach längerem Rühren mit einer Turbine wird die Diazolösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei reichliche Stickstoffentwicklung erfolgt und sich gleichzeitig ein starker Niederschlag von Bariumsulfat absetzt. Der abfiltrierten Lösung wird mit Äther die gebildete o-Oxyphenylessigsäure entzogen; sie hinterbleibt dann beim Abdestillieren des Äthers.

Die Überführung der Oxysäure in ihr Lacton geschieht nach v. Baeyer und Fritsch[2]), indem man sie über freier Flamme destilliert. Es entweicht zuerst Wasserdampf, und es geht dann bei 236—238° ein Öl über, welches in der Vorlage kristallinisch erstarrt. Zur Reinigung

[1]) Ber. 45 (1912) 582.
[2]) Ber. 17 (1884) 974.

wird die Substanz in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Rückstand in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit milchig und scheidet bei ruhigem Stehen große Kristallaggregate ab.

Eigenschaften: Große, farblose Kristalle, welche (aus Wasser umkristallisiert) bei 49° schmelzen. Sdp. ca. 236—238°.

Cumarin,

H
C
CH
CO
O

Benzo-α-pyron

Cumarin erhält man synthetisch am besten auf dem Weg über die Cumarin-α-carbonsäure,

H
C
((OOH
CO
O

Nach Knövenagel[1]) werden molekulare Mengen Salicylaldehyd und Malonsäure unter Zusatz einer dem Gewicht des Salicylaldehydes gleichen Menge Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Zu der noch warmen Lösung fügt man etwas mehr als 1 Mol. Anilin und läßt das Gemisch, das nach etwa $^1/_4$ Stunde erstarrt, 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Aus der Mischung wird dann durch etwa 2stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad der Alkohol möglichst vollständig vertrieben. Die zurückbleibende Masse wird mit 25 Teilen Wasser (bezogen auf den Salicylaldehyd) verrieben, mit 2 Teilen konz. Salzsäure versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Nach dem Erkalten wird der Kristallbrei abfiltriert, ausgewaschen und im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 80% der theoretisch möglichen Cumarincarbonsäure vom Schmp. 186 bis 187°.

Zur Überführung in Cumarin wird die Carbonsäure unter gewöhn-

[1]) Ber. 31 (1898) 2618; s. auch Die Cumarine von St. Simonis. Stuttgart. Verlag von F. Enke.

liebem Druck destilliert. Unter Kohlensäureabspaltung bildet sich Cumarin.

Eigenschaften: Rhombische Kristalle (aus Äther) von eigenartigem Geruche, Schmp. 67°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heißem, sehr leicht in Alkohol.

Phthalsäureanhydrid,

$$C_6H_4\begin{cases}-CO\\ \quad >O\\ -CO\end{cases}$$

Phthalsäureanhydrid ist ein Produkt der Großtechnik, dessen Darstellung im kleinen nicht lohnend wäre.

Das technische Präparat enthält häufig etwas Phthalsäure. Um es davon zu befreien, erhitzt man es $^1/_4$ Stunde lang zum Schmelzen.

Eigenschaften: Sublimiert in langen farblosen Nadeln vom Schmp. 128°. Sdp. 284,5° (korr.).

Thiophthalsäureanhydrid,

$$C_6H_4\begin{cases}-CO\\ \quad >S\\ -CO\end{cases}$$

Zur Darstellung von Thiophthalsäureanhydrid werden nach Reissert und Holle[1]) 100 g käufliches Phthalsäureanhydrid mit 200 g kristallisiertem Schwefelnatrium im Mörser verrieben, wobei Verflüssigung eintritt. Man versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser und läßt die nötigenfalls filtrierte Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure einlaufen. Es scheidet sich zunächst ein Öl ab, welches wahrscheinlich freie Thiophthalsäure darstellt, das aber fast momentan zum Thioanhydrid erstarrt. Die Reaktion verläuft niemals quantitativ, sondern es entsteht immer gleichzeitig auch ungeschwefelte Phthalsäure. Um diese von dem entstandenen Thioanhydrid zu trennen, verreibt man die abgeschiedene Kristallmasse mit Sodalösung, bis diese keine Phthalsäure mehr aufnimmt. Das Ungelöste besteht aus fast reinem Thiophthalsäureanhydrid.

Ausbeute 76 g (68,5% der Theorie).

Die Substanz kann durch Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol gereinigt werden.

Eigenschaften: Farblose, bei 114° schmelzende Nadeln.

[1]) Ber. 44 (1911) 3029.

Diphensäureanhydrid,

$$\text{(o,o'-Biphenyl)}\ \overset{|}{OC}\ \ \overset{|}{CO}\ \text{über}\ O\ \text{verbrückt}$$

o,o'-Biphenylendicarbonsäureanhydrid

Die Darstellung von Diphensäure und Diphensäureanhydrid geschieht zweckmäßig nach einem Verfahren von Gräbe und Aubin[1]), bei welchem als Ausgangsmaterial Phenanthrenchinon dient, das mittels Chromsäure oxydiert wird. Da Phenanthrenchinon in pulverförmigem Zustand von Wasser schlecht benetzt wird, wird es zunächst in der Weise vorbehandelt, daß man es mit etwas Alkohol anreibt, nach Zusatz von Wasser absaugt und zur Beseitigung des Alkohols auf dem Filter gründlich auswäscht. 50 g Phenanthrenchinon, in dieser Art angefeuchtet und mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt, trägt man unter Umschütteln in ein kaltes Gemisch von 300 g konz. Schwefelsäure, 500 g Wasser und 200 g Kaliumdichromat ein. Dann wird unter Anwendung eines Luftkühlers im Lauf einer Stunde allmählich auf 105° erhitzt und weiterhin die Temperatur etwa 20 Stunden auf 105—110° gehalten, wobei man zuweilen umschüttelt. Man saugt ab, wäscht aus und löst, um etwas unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, in wässeriger Soda. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet man durch Zusatz von Salzsäure die Diphensäure wieder ab.

Zur Überführung in das Anhydrid erhitzt man die getrocknete Säure am Rückflußkühler mit der gleichen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 1 Stunde lang auf 140—150°. Nach dem Erkalten erhält man das Anhydrid schön kristallisiert, und es genügt, dasselbe mit wenig Eisessig auszuwaschen, um es rein zu erhalten.

Eigenschaften: Kleine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 217°. Unlöslich in Wasser; wird durch Wasser beim Kochen nur sehr langsam in Diphensäure verwandelt. Schwer löslich in Äther.

Benzoylchlorid,

$$C_6H_5-C{\lessdot}^{O}_{Cl}$$

Benzoesäurechlorid

Man bringt[2]) in einen trockenen Kolben von $^1/_2$ Liter Inhalt 50 g

[1]) Ann. 247 (1888) 200; Fittig und Schmitz, Ann. 193 (1878) 116; Bischoff und Adkins, J. Am. Chem. Soc. 46 (1923) 1031.

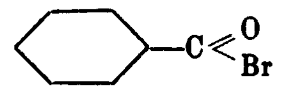
[2]) L. Gattermann, Die Praxis des organ. Chemikers.

Benzoesäure und 90 g fein zerriebenes Phosphorpentachlorid; nachdem man durch Schütteln gemischt hat, vollzieht sich die Reaktion alsbald unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung und Verflüssigung der Mischung. Man erwärmt noch gelinde auf dem Wasserbad, destilliert das Phosphoroxychlorid ab und fraktioniert das höher siedende Benzoylchlorid.

Eigenschaften: Farblose, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von eigentümlich stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Sdp. 197 bis 198° (korr.). Wird wegen seiner geringen Löslichkeit von kaltem Wasser verhältnismäßig langsam in Benzoesäure verwandelt.

Das technische Benzoylchlorid ist häufig durch Chlorbenzoesäurechlorid, manchmal auch durch Benzaldehyd verunreinigt.

Benzoylbromid,



Nach Claisen[1]) wird vorher geschmolzene und dann fein gepulverte Benzoesäure (3 Mol.) mit Phosphortribromid (2 Mol.) übergossen und das Gemisch am Rückflußkühler erwärmt. Nachdem die Benzoesäure in Lösung gegangen ist, erfolgt eine gelinde, leicht zu regulierende Reaktion, wobei Ströme von Bromwasserstoff entweichen und phosphorige Säure als gallertartige Masse abgeschieden wird. Nach etwa $^1/_4$stündigem Erwärmen destilliert man das Benzoylbromid im Vakuum (um Zersetzung der phosphorigen Säure zu vermeiden) ab und rektifiziert dann das Destillat bei gewöhnlichem Druck. Es geht zuerst etwas Phosphortribromid, dann als Hauptfraktion eine bei 210—220° siedende farblose Flüssigkeit über, aus der man durch nochmaliges Destillieren reines Benzoylbromid erhält.

Ausbeute: 500 g Benzoesäure liefern 400 g reines Bromid.

Eigenschaften: Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 218—219° (Thermometer ganz im Dampf). Spez. Gew. 1,57 (bei 15°). Raucht an der Luft stärker als Benzoylchlorid. Mit Alkohol tritt unter spontanem Aufkochen bald lebhafte Reaktion ein.

Benzoyljodid,



Benzoyljodid wird nach Staudinger und Anthes[2]) dadurch erhalten, daß man in Benzoylchlorid (1 Mol.) bei Zimmertemperatur Jod-

[1]) Ber. 14 (1881) 2474. — [2]) Ber. 46 (1913) 1423.

wasserstoff (2 Mol.) einleitet und das Reaktionsgemisch dann einer Vakuumdestillation unterwirft. Durch Auftreten von freiem Jod verursachte rotbraune Färbung läßt sich durch kurzes Schütteln mit Quecksilber beseitigen.

Ausbeute 79 g aus 50 g Benzoylchlorid (95% der Theorie).

Eigenschaften: Reines Benzoyljodid, wie man es durch Destillation im Hochvakuum erhalten kann, ist farblos; es wird aber beim Stehen rasch gelblich und nach längerer Zeit durch Zersetzung unter Jodausscheidung rotgelb. Es siedet unter 10 mm Druck bei 109—109,5°. Gegen Wasser ist es viel empfindlicher als das Benzoylchlorid.

m-Nitrobenzoylchlorid,

$C_6H_4(NO_2)—C{<}^{O}_{Cl}$

Man vermischt nach Claisen und Thompson[1]) m-Nitrobenzoesäure allmählich mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid, erwärmt einige Zeit am Rückflußkühler, destilliert das gebildete Phosphoroxychlorid ab und reinigt das Reaktionsprodukt durch einmaliges Fraktionieren im Vakuum, wobei es ohne Zersetzung übergeht und in der Vorlage sogleich kristallinisch erstarrt.

Eigenschaften: Fast farblose, kompakte kristallinische Masse vom Schmp. 33—34°. Sdp. 183—184° bei 50—55 mm Druck.

Methyläthersalicylsäurechlorid,

$C_6H_4(OCH_3)—C{<}^{O}_{Cl}$

o-Methoxybenzoesäurechlorid

Nach Pinnow und Müller[2]) werden 9,3 g reine Methyläthersalicylsäure mit 17 g Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht, was am besten in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Rückflußkühler geschieht. Man erhitzt, nachdem die beim Erwärmen eingetretene Reaktion verlaufen ist, noch 1 Stunde im Ölbade und reinigt das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation.

---

[1]) Ber. 12 (1879) 1943.

[2]) Ber. 28 (1895) 158.

Nach Ullmann und Goldberg[1]) ist zu beachten, daß die angewandte Säure frei ist von Salicylsäure, da die Gegenwart einer nur sehr geringen Menge der letzteren völlige Zersetzung des Chlorides bei der Destillation verursacht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die bei 254° (unkorr.) unter 760 mm Druck siedet und auch bei — 15° nicht erstarrt.

m-Methoxybenzoesäurechlorid,

$$-C{<}^{O}_{Cl}$$

$$OCH_3$$

Die Darstellung dieses Säurechlorides erfolgt nach Ullmann und Goldberg[2]) ganz analog derjenigen der o-Verbindung (s. oben), und zwar unter Anwendung von 17 g m-Methoxybenzoesäure und 23 g Phosphorpentaohlorid.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit, die ohne Zersetzung bei 242—243° unter 733 mm Druck siedet.

Acetylsalicylsäurechlorid,

$$C{<}^{O}_{Cl}$$

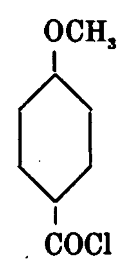
$$O\cdot COCH_3$$

Die Darstellung erfolgt nach Anschütz und Gildemeister[3]) zweckmäßig mit Phosphorpentachlorid bei Gegenwart von über Natrium getrocknetem Petroläther (Sdp. 40—60°). Man verwendet auf 80 g Acetylsalicylsäure 200 ccm Petroläther und 100 g reines Phosphorpentachlorid, statt der berechneten Menge von 92,5 g. Die Reaktion beginnt sofort und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung zu Ende geführt. Die im Reaktionsgefäß zurückbleibende klare Lösung befreit man durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unter stark vermindertem Druck vom Petroläther und Phosphoroxychlorid. Die Badtemperatur wird erst dann über 100° gesteigert und das Erhitzen in einem Paraffinbad fortgesetzt, wenn der Druck bei 12—15 mm konstant bleibt. — Ausbeute etwa 96% der theoretischen.

[1]) Ber. 35 (1902) 1811.
[2]) Ber. 35 (1902) 2813.
[3]) Ann. 367 (1909) 172.

Eigenschaften: Frisch destilliert wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die in der Vorlage zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Schmp. 43°; Sdp. 135° (bei 12 mm Druck).

Anissäurechlorid,



Anisoylchlorid; p-Methoxybenzoesäurechlorid

Man mischt nach Schoonjans[1]) molekulare Mengen von Anissäure (im Vakuum getrocknet) und Phosphorpentachlorid im Destillationskolben. Es tritt lebhafte Reaktion ein, die man durch Erhitzen mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade zu Ende führt (bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat). Dann entfernt man das gebildete Phosphoroxychlorid, indem man durch die heiße Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom saugt, und destilliert den Rückstand aus einem Luftbade im Vakuum.

Ausbeute aus 60 g Anissäure 66 g Chlorid.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt beim Abkühlen mit kaltem Wasser zu verfilzten langen Nadeln vom Schmp. 22°. Sdp. 262—263° (schwache Zersetzung); Sdp. 145° (bei 35 mm Druck).

m-Toluylsäurechlorid,

CH_3

COCl

Nach A. Klages[2]) trägt man in die Lösung von 15 g Toluylsäure in 50 ccm Chloroform langsam 25 g Phosphorpentachlorid ein und erhitzt dann am Rückflußkühler noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem

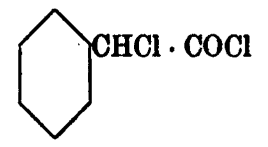
[1]) Bull. Acad. roy. Belgique (3) **33**, 810; C.-B. 1897, II, 616.

[2]) Ber. **32** (1899) 1560.

Erkalten wird die klare Lösung im Vakuum fraktioniert. Es destillieren unter 38 mm Druck bei 120° 12 g des Säurechlorides als farbloses Öl über.

Eigenschaften: Farbloses Öl vom Sdp. 218° unter 724 mm, 120° unter 38 mm Druck.

Phenylchloressigsäurechlorid,



Phenylchloressigsäurechlorid erhält man am besten nach Staudinger und Bereza[1]), indem man 1 Mol. Mandelsäure und 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Kolben mit absteigendem Kühler bei 120 bis 140° ca. 4 Stunden aufeinander einwirken läßt. Dabei destilliert ein großer Teil des gebildeten Phosphoroxychlorides sofort ab, was die Ausbeute begünstigt. Die Temperatur ist bei der Operation so zu regeln, daß die Reaktion nicht zu heftig verläuft. Das gebildete Chlorid wird schließlich durch Vakuumdestillation isoliert.

Ausbeute 66%.

Eigenschaften: Farbloses, scharf riechendes Öl, das unter 45 mm Druck bei 124—126°[2]), unter 14 mm Druck bei 110° siedet. Geht beim Stehen mit kaltem Wasser, rascher bei gelindem Erwärmen, in Phenylchloressigsäure über.

Zimtsäurechlorid,

$$C_6H_5-CH{=}CH-C{\lt}^{O}_{Cl}$$

Cinnamylchlorid

Man mischt nach Liebermann[3]) gleiche Gewichtsteile Zimtsäure und Phosphortrichlorid zu einem dünnen Brei und erhitzt unter Fernhalten der Feuchtigkeit ca. $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade. Dann destilliert man das überschüssige Phosphortrichlorid im Vakuum ab und rektifiziert das Cinnamylchlorid in einem guten Vakuum über. Es geht unter 25 mm Druck bei 154° über. Das heftige Stoßen der Flüssigkeit vermeidet

[1]) Ber. 44 (1911) 536.

[2]) Bischoff und Walden, Ann. 279 (1894) 122.

[3]) Ber. 21 (1888) 3372.

man leicht, indem man den auf dem Sandbade erhitzten Siedekolben gleichzeitig mit der freien Flamme von oben bestreicht.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 35—36°. Sdp. 170—171° unter 58 mm, 154° unter 25 mm Druck.

Gewöhnliches Phthalylchlorid,

Sym. Phthalylchlorid

Ein für fast alle Zwecke hinreichend reines Präparat, das nur noch ganz geringe Mengen Phthalsäureanhydrid enthält, stellt man nach Ott [1]) zweckmäßig in folgender Weise dar:

Man erhitzt ein Gemenge von Phthalsäureanhydrid mit einem geringen Überschuß von Phosphorpentachlorid zunächst $^1/_2$ Tag am Luftkühler im Ölbade auf 150° und steigert dann im Laufe einiger Stunden die Temperatur allmählich bis gegen 250°, wobei das Phosphoroxychlorid in fast theoretischer Menge abdestilliert. Durch Fraktionieren des Rückstandes im Vakuum erhält man uhgefähr 90% der Theorie an Phthalchlorid vom Schmp. 10—11°. Auch durch häufiges Umkristallisieren aus Kohlenstofftetrachlorid gelingt die Abtrennung der letzten Reste von Anhydrid nur unvollkommen.

Eigenschaften: Ölige Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt und dann (in reinstem Zustand) bei 14° wieder schmilzt. Sdp. 276°; spez. Gew. 1,409 (bei 20°). Wird von Wasser und selbst von heißer Sodalösung nur langsam zersetzt.

Asym. Phthalylchlorid,

Nach Scheibler [2]) erhält man asym. Phthalchlorid in folgender Weise aus dem gewöhnlichen Chlorid: Eine Mischung äquimolekularer Mengen gewöhnlichen Phthalchlorids und fein zerriebenen Aluminium-

[1]) Ann. 392 (1912) 273.

[2]) Ber. 46 (1913) 2368; s. auch E. Ott, Ann. 392 (1912) 274.

ohlorids (wasserfrei) wird etwa $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade ernitzt. Das zähflüssige Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser zersetzt, das Rohchlorid abgeaugt, auf Ton getrocknet und dann in Äther gelöst, in welchem Chlorcalcium suspendiert ist. Nach einigem Stehen wird filtriert und im Vakuum zur Trockene verdampft. Der fein zerriebene Rückstand wird dann mit Petroläther extrahiert, der Extrakt eingedunstet und der Rückstand aus warmem Ligroin umkristallisiert. Hierbei resultieren wohlausgebildete Kristalle der neuen Substanz, die von geringen Mengen des Anhydrids leicht zu trennen sind.

Die Ausbeute ist gut.

Man bewahrt die Verbindung am besten im Exsikkator im offenen Schälchen über Natronkalk auf, da Chlorwasserstoff schon bei Zimmertemperatur Übergang in das sym. Chlorid bewirkt.

Eigenschaften: Kompakte kurze Prismen vom Schmp. 89°. Sdp. 275,2° (korr.); verwandelt sich bei der Destillation in gewöhnliches Phthalchlorid zurück. Diese Umlagerung wird auch durch mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade bewirkt.

Benzamid,

$$C_6H_5-C{\begin{smallmatrix}O\\NH_2\end{smallmatrix}}$$

Benzoesäureamid

Man verreibt nach Lehmann[1]) 10 Teile gepulvertes Ammoniumkarbonat mit 5 Teilen Benzoylchlorid, erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, zieht dann mit kaltem Wasser die Ammoniumsalze aus und kristallisiert das zurückbleibende Benzamid aus heißem Wasser um.

Eigenschaften: Farblose Blättchen vom Schmp. 128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

Benzamidnatrium,

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N{\begin{smallmatrix}Na\\H\end{smallmatrix}}$$

Nach Curtius[2]) verfährt man folgendermaßen:

50 g bei 100° getrocknetes reines Benzamid werden in einem Rundkolben von 1 Liter Inhalt mit 300 g trockenem Benzol versetzt. In die

[1]) Z. physiol. Chem. 17 (1893) 407.

[2]) Ber. 23 (1890) 3038.

Flüssigkeit preßt man etwas weniger als die berechnete Menge (8,5 g statt 9,5 g) Natrium als Draht ein, und erhitzt am Rückflußkühler zum Sieden, bis das Metall völlig verschwunden ist. Unter regelmäßiger andauernder Wasserstoffentwicklung scheidet sich Benzamidnatrium als überaus feine, schneeweiße Masse aus. Erst durch etwa 30stündiges Kochen wird die Operation vollständig beendet, da die letzten Reste von Natrium, von der ausgeschiedenen Substanz umhüllt, nur sehr schwer in Reaktion treten.

Man saugt die ausgeschiedene Masse gut ab und bringt sie sofort in einem Drechselschen Extraktionsapparat auf ein geräumiges Faltenfilter, um die kleine Menge überschüssigen Benzamids durch etwa 20stündiges Auskochen mit Äther vollständig zu entfernen. Schließlich leitet man einen Strom reiner, trockener und kohlensäurefreier Luft durch den Extraktionsapparat, klopft den Inhalt des Filters in eine große Reibschale, zerdrückt die Masse schnell zu einem feinen Pulver und bewahrt sie im Exsikkator über Ätzkali und Schwefelsäure auf.

Das so dargestellte Produkt ist sehr rein.

Eigenschaften: Feines weißes Pulver. Nicht unzersetzt löslich in Alkohol. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Äußerst empfindlich gegen Wasser.

Benzanilid,

C_6H_5—CO—NH—C_6H_5

Benzoylanilin

Nach Hübner[1]) verfährt man folgendermaßen:

Man kocht unter Anwendung eines Ölbades äquivalente Mengen Benzoesäure und Anilin in einem Kolben mit hochangesetztem, absteigendem Kühler derart, daß das gebildete Wasser, aber nur wenig, Anilin abdestilliert, und setzt das Erhitzen fort, bis keine Wasserbildung mehr zu beobachten ist. Das wegdestillierte Anilin kann man im Kolben nach einiger Zeit ersetzen. Der flüssige Kolbeninhalt wird darauf in eine Porzellanschale gegossen, nach dem Erhärten fein zerrieben, mit verdünnter kalter Salzsäure, dann mit Wasser, darauf mit verdünnter kalter Sodalösung und endlich wieder mit Wasser gewaschen. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man die Substanz ganz rein.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 163°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol.

---

[1]) Ann. 208 (1881) 291.

Homophthalimid,

$$\text{Homophthalsäureimid: } C_6H_4\begin{cases}CH_2-CO\\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; NH \\ CO\diagup\end{cases}$$

Homophthalsäureimid

Nach Gabriel[1]) werden 100 g Homophthalsäure in überschüssigem wässerigem Ammoniak gelöst. Die Lösung des gebildeten Diammoniumsalzes dampft man zuerst auf dem Wasserbade und dann bei höherer Temperatur ein. Die erhaltene Salzmasse erhitzt man hierauf über freier Flamme, solange Wasser und Ammoniak entweichen. Schließlich destilliert man die resultierende gelbe Schmelze im Vakuum und kristallisiert das Destillat aus Alkohol oder Eisessig um.

Eigenschaften: Kurze Nadeln vom Schmp. 233°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge; diese Lösung zeigt grünliche Fluorescenz.

Phthalimidin,

$$C_6H_4\begin{cases}-CH_2\\ \quad\quad\;\; >NH\\ -CO\end{cases}$$

Phthalimid läßt sich nach folgender Vorschrift von Gräbe[2]) zu Phthalimidin reduzieren:

Es werden 100 g fein gepulvertes Phthalimid und 170 g granuliertes Zinn in einem Kolben von ca. 1 Liter Inhalt mit 150 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Man läßt dann aus einem Tropftrichter 500 ccm rohe Salzsäure (spez. Gew. 1,175) langsam zufließen, so daß in 1 bis 2 Stunden alle Säure zugegeben ist. Man fährt mit dem Erwärmen auf dem Wasserbade fort, bis alles Zinn und alles Phthalimid gelöst ist. Die Zeitdauer hängt wesentlich von der mehr oder weniger feinen Verteilung des Zinns ab. Man läßt etwas erkalten, gießt die Flüssigkeit in eine Schale oder ein Becherglas und fällt das Zinn durch Zink (etwa 100 g), welches man am besten in Form von Blech, das in Streifen geschnitten ist, eintaucht. Wenn sich auf einem neu hinzugefügten Zinkstreifen kein Zinn mehr abscheidet, filtriert man die Lösung und kocht das Zinn mit heißem Wasser aus. Zu der Flüssigkeit gießt man eine konz.

[1]) Ber. 19 (1886) 1654. — [2]) Ann. 247 (1888) 291.

Lösung von 70 g Natriumnitrit (90—95proz.). Es beginnt sofort eine Fällung von Nitrosophthalimidin. Im ersten Augenblick erscheint die Lösung zuweilen milchig, aber bald bilden sich die charakteristischen gelben Nadeln. Man läßt mindestens 1 Stunde stehen, filtriert dann und wäscht mit kaltem Wasser aus. Es ist zweckmäßig, zu einem Teil des Filtrats versuchsweise noch etwas Nitrit zu geben, um sicher zu sein, daß alles gefällt ist. Um die Nitrosoverbindung in Phthalimidin überzuführen, erwärmt man das feuchte Produkt mit 60—75 g starker Salzsäure, bis es unter Entwicklung roter Dämpfe von salpetriger Säure sich gelöst hat. Dampft man die Lösung ein, so verliert sie Salzsäure und man erhält ein Gemenge von Phthalimidin und dessen Chlorhydrat. Man macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt mit Chloroform aus, worin das Phthalimidin sich leicht löst. Dann dampft man das Chloroform ab und kristallisiert den Rückstand aus Wasser um.

Eigenschaften: Säulen oder Nadeln vom Schmp. 150°. Die Verbindung destilliert bei 336—337° unter 730 mm Druck. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger in kaltem Wasser. Mit Säure entstehen gut kristallisierte Salze.

Phthalimid,

CO
NH
CO

Zur Darstellung leitet man nach einer Methode von F. Winteler in geschmolzenes Phthalsäureanhydrid Ammoniak ein, wobei man die Temperatur von anfänglich 170° allmählich auf 240° steigert. Zuletzt wird das Reaktionsprodukt im Ammoniakstrom überdestilliert.

Eigenschaften: Zarte weiße Blättchen vom Schmp. 233,5° (korr.). Fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Ligorin; ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig.

Phthalimidkalium,

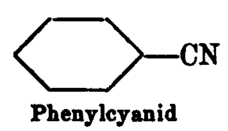
CO
>NK
CO

Man vermischt nach Cohn[1]) eine alkoholische Lösung von Phthalimid mit der berechneten Menge alkoholischem Kali, worauf die Verbindung sich kristallisiert ausscheidet.

[1]) Ann. 205 (1880) 301.

Eigenschaften: Weiße Blättchen, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Wandelt sich beim Kochen mit Wasser in phthalamidsaures Kalium um.

Benzonitril,



Phenylcyanid

H. Erdmann[1]) empfiehlt die folgende Ausführungsweise der Sandmeyerschen Reaktion:

In einem Rundkolben von ca. 2½ Liter Inhalt löst man 685 g Kupfervitriol in 1 Liter warmem Wasser auf und führt das Salz durch Hinzugießen einer Lösung von 355 g Cyankalium in 500 ccm Wasser in weißes Cuprocyanid über. (Abzug, jedoch ohne Lockflamme wegen der Brennbarkeit des Cyans!) Das abgeschiedene Cuprocyanid wird durch Dekantieren und zweimaliges Waschen mit Wasser gereinigt. Nun werden 170 g Anilin in eine Mischung von 150 ccm konz. Schwefelsäure und 800 ccm Wasser eingetragen; der entstandene dicke Brei von Anilinsulfat wird nach dem Wiedererkalten mit 1200 ccm Wasser verdünnt. Hierzu fügt man noch 1½ kg fein zerstoßenes Eis und läßt, sobald die Temperatur auf 0° gesunken ist, unter tüchtigem Rühren und guter Kühlung von außen eine Lösung von 130 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser einlaufen. Sobald die Lösung nach fünfminutenlangem Stehen Jodkaliumstärkepapier noch kräftig blau färbt, ist die Diazotierung beendet.

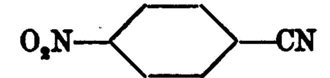
Jetzt bringt man das feuchte Cuprocyanid in einen Tontopf von 5 Liter Inhalt, gießt, ohne Zeit zu verlieren, die erhaltene Diazolösung unter tüchtigem Umrühren hinzu und läßt zur Beendigung der Reaktion bis zum nächsten Tag stehen. Alsdann entfernt man die überstehende Flüssigkeit mittels eines Hebers von dem am Boden abgesetzten Öl, destilliert dieses mit Wasserdampf und trennt das Nitril im Scheidetrichter vom Wasser. Nach dem Trocknen über grob zerstoßenem Kali wird fraktioniert, wobei reines Benzonitril bei 184° übergeht.

Eigenschaften: Farblose, ähnlich wie Benzaldehyd riechende Flüssigkeit, welche bei 184° siedet. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther, und schmilzt wieder bei — 17°. Spez. Gew. 1,0084 (bei 16,8°).

Benzonitril ist mischbar mit Alkohol und Äther und löst sich in 100 Teilen siedenden Wassers.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

p-Nitrobenzonitril,



Man verfährt nach Sandmeyer[1]) folgendermaßen:

13,8 g fein gepulvertes p-Nitranilin werden in einem Kolben mit 500 g Wasser und 20,6 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,17) übergossen. Zu dieser Mischung werden 7 g Natriumnitrit, gelöst in 40 g Wasser, zugesetzt. Das p-Nitranilin löst sich in der verdünnten Salzsäure nur zum Teil, weshalb man nach Zusatz des Nitrits unter häufigem Durchschütteln des Kolbeninhaltes so lange warten muß (etwa 1 Stunde), bis die Kristalle des Nitranilins vollständig verschwunden sind und sich unter Entfärbung der braunen Lösung die gebildete Diazoverbindung in reichlicher Menge in gelben Flocken abscheidet. Die Diazotierung wird befördert durch gelindes Erwärmen auf ca. 25°.

Unterdessen wird in einem großen Kolben eine Lösung von Kaliumcuprocyanid bereitet durch Eintragen von 28 g 96proz. Cyankalium in die fast siedende Lösung von 25 g Kupfervitriol in 150 g Wasser. (Abzug!) In diese auf etwa 90° erhitzte und fortwährend in Bewegung erhaltene Lösung wird nun die oben beschriebene, die Diazoverbindung enthaltende Flüssigkeit in kleinen Portionen eingegossen. Jeder Zusatz verursacht unter stürmischer Stickstoffentwicklung die Bildung eines voluminösen Niederschlags, der beim Umschütteln wieder zusammenfällt. Zum Schluß wird der ganze Inhalt des Kolbens einige Minuten aufgekocht, hierauf gut gekühlt und das ausgeschiedene Nitrobenzonitril abfiltriert. Das Rohprodukt ist stark mit Cuprocyanid verunreinigt und läßt sich von demselben nicht vollständig durch Umkristallisieren, wohl aber durch Sublimation trennen.

Eigenschaften: Schwach gebliche, lange, federförmige Kristalle vom Schmp. 146—147°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig.

o-Nitrobenzonitril,

—CN
—NO_2

Die Darstellung von o-Nitrobenzonitril kann nach folgender Vorschrift von Pinnow und Müller[2]) geschehen:

30 g feingepulvertes o-Nitranilin werden in 41,9 g Salzsäure vom

[1]) Ber. 18 (1885) 1492. — [2]) Ber. 28 (1895) 151.

spez. Gew. 1,19 eingetragen; nach einigem Stehen werden in einer Portion 300 ccm Wasser zugegeben. Die durch Dissoziation des Chlorhydrates bewirkte feine Verteilung der Base erleichtert die Diazotierung. Nachdem unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln 15 g Natriumnitrit langsam eingetragen sind, wird nach einstündigem Stehen die Masse in eine frisch bereitete siedende Lösung von Kaliumcuprocyanid eingegossen (54,6 g Kupfervitriol, 61 g Cyankalium von 98%, 330 ccm Wasser). Das gebildete Nitrobenzonitril wird durch Übertreiben mittels überhitzten Wasserdampfes gereinigt.

Eigenschaften: Gelbliche seideglänzende Nadeln vom Schmp. 109°. Etwas löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Ligroin. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig.

Isopurpursäure,

CN

O_2N— —NO_2

HO— —CN

NHOH

2,6-Dinitro-4-hydroxylamino-5-oxy-isophthalsäuredinitril

Nach Borsche und Böcker[1]) löst man 10 g Pikrinsäure in 170 ccm Alkohol und vermischt die Lösung bei Zimmertemperatur langsam unter Umrühren mit einer Lösung von 10 g Cyankalium in 40 ccm Wasser. Die Mischung erwärmt sich nach kurzer Zeit, doch geht die Temperatur gewöhnlich nicht über 30° hinaus. Man rührt gut durch, bis das Ganze eine homogene, dunkelrote Masse bildet, läßt dann einige Stunden stehen, saugt scharf ab und kristallisiert aus heißem Wasser um.

Eigenschaften: Die Isolierung der freien Isopurpursäure aus ihrem so erhaltenen Kaliumsalz, $C_8H_2O_6N_5K$, gelingt durch Verreiben dieses Präparats mit wässeriger Phosphorsäure in einer eisgekühlten Schale. (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wirken dagegen verharzend!)

Die freie Isopurpursäure bildet ein dunkelviolettes Pulver, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Sie erleidet in ihren Lösungen aber rasch Zersetzung. Das Kaliumsalz kristallisiert in braunroten, grünglänzenden Schuppen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Verpufft bei etwa 215°, sowie beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure.

[1]) Ber. 37 (1904) 4396.

p-Tolunitril,

$$H_3C-\langle\quad\rangle-CN$$

Man verfährt nach einer Vorschrift von H. Erdmann[1]) unter Anwendung von 190 g p-Toluidin ganz ebenso wie bei der Darstellung von Benzonitril (s. S. 635). Das aus dem Rohprodukt mit Wasserdampf überdestillierte Tolunitril erstarrt in der gekühlten Vorlage zu einer aus gelblichweißen, spießförmigen Nadeln bestehenden Masse, die sich häufig auch schon im Kühlrohr absetzt, aber durch Abstellen des Kühlwassers leicht wieder zum Schmelzen gebracht wird. Die Kristalle werden auf einem Filter gesammelt und auf Tonplatten getrocknet.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 29,5° (aus Alkohol). Sdp. 217,8°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

p-Chlor-o-tolunitril,

CN (1), CH_3 (2), Cl (4) am Benzolring

Eine von Claus und Stapelberg[2]) stammende Methode zur Darstellung der Verbindung wird nach H. Erdmann[3]) in folgender Weise ausgeführt:

250 g kristallisierter Kupfervitriol werden in 300 ccm heißem Wasser gelöst. Zu der heißen Lösung läßt man aus einem Tropftrichter eine Lösung von 130 g Cyankalium in 200 ccm Wasser zutropfen. Den ausgefallenen weißen käsigen Niederschlag von Cuprocyanid trennt man durch Dekantieren von der nur noch schwach bläulich gefärbten Lösung; man wäscht ihn mit Wasser und suspendiert ihn in 200 ccm Wasser.

Nun löst man 140 g p-Chlor-o-toluidin im Gemisch von 50 ccm konz. Schwefelsäure und 1 Liter Wasser und kühlt diese Lösung durch Eintragen von Eis auf 5° ab. Zur abgekühlten Flüssigkeit läßt man unter ständigem Rühren allmählich eine Lösung von 92 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser einfließen. Die so erhaltene Diazolösung gießt man unter Umschütteln zum Cuprocyanid und läßt das Reaktionsgemisch über Nacht

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke; s. auch Henle, Anleitung f. d. org. Prakt.; Akad. Verlagsanstalt, 2. Aufl., S. 120.

[2]) Ann. 274 (1893) 287.

[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

stehen. Das gebildete Nitril wird mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält es hierbei als ein schwach gelbes, bald kristallinisch erstarrendes Öl.

Eigenschaften: Lange, schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 67°. In warmem Wasser etwas löslich.

Benzylcyanid,

C_6H_5—CH_2—CN

Phenylessigsäurenitril

Zur Darstellung von Benzylcyanid verfährt man nach Mann[1]) folgendermaßen:

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben von 2 Liter Inhalt löst man 120 g reines Cyankalium (99proz.) in 110 ccm Wasser; man gießt zu der erwärmten Lösung allmählich durch das obere Ende des Kühlrohrs eine direkt vorher hergestellte Lösung von 180 ccm Benzylchlorid in 250 ccm Alkohol und hält das Ganze etwa 4 Stunden hindurch auf einem Gasofen in gelindem Sieden. Der Kolbeninhalt teilt sich alsbald in zwei Schichten, deren obere während des Siedens eine braunrote Farbe annimmt. Gleichzeitig scheiden sich am Boden und an den Wandungen des Gefässes Kristalle von Chlorkalium ab. Nach dem Erkalten wird die obenauf schwimmende alkoholische Lösung von Benzylcyanid von der unteren wässerigen Flüssigkeit und dem ausgeschiedenen Chlorkalium abgegossen und über freier Flamme destilliert. Nachdem der Alkohol und das Wasser entfernt sind, steigt das Thermometer rasch auf 195°; der zwischen 190—240° siedende Anteil wird gesondert aufgefangen und liefert bei nochmaliger Rektifikation ein farbloses, zwischen 210—235° siedendes Produkt, das hauptsächlich aus Benzylcyanid besteht. Durch nochmalige Destillation wird die Verbindung rein gewonnen.

Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 231,7° (korr.) und vom spez. Gew. 1,0155 bei 8°.

Benzylcyanid-o-carbonsäure,

C_6H_4(—CH_2—CN)(—COOH)

Homophthalsäurenitril

Phthalid vereinigt sich mit Cyankalium beim Erhitzen nach folgendem Reaktionsschema:

[1]) Ber. 14 (1881) 1645.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O + KCN = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 \cdot CN\\COOK\end{matrix}$$

Die Operation wird präparativ nach W. Wislicenus[1]) in folgender Weise ausgeführt:

Phthalid wird in Portionen von 10 bis 20 g mit etwa der gleichen Menge trockenem Cyankalium von 96% fein gemischt und im Ölbade auf 180—185° erhitzt. Etwa bei 175° beginnt die anfangs breiige Masse sich dunkel zu färben und nach 3—4 Stunden findet ein rasch fortschreitendes Erstarren der flüssigen Schicht statt. In diesem Augenblick läßt man erkalten. Die Schmelze enthält kein Phthalid mehr und wird von wenig kaltem Wasser mit dunkelroter Farbe gelöst. Diese Lösung versetzt man mit verdünnter Salzsäure bis zur eben beginnenden Trübung. Hierdurch wird der größte Teil einer färbenden Verunreinigung dickölig ausgeschieden. Man filtriert, schüttelt das Filtrat mit Tierkohle, filtriert nochmals und säuert das Filtrat an. Es fällt ein schwach gefärbter, kristallinischer Niederschlag in erheblicher Menge (90—95% vom angewandten Phthalid) aus. Derselbe wird abfiltriert und aus schwach erwärmtem Eisessig umkristallisiert. Aus der wässerigen Mutterlauge (s. oben) kann durch Ausziehen mit Äther noch ein wenig Substanz gewonnen werden.

Erhitzt man die Mischung des Phthalids mit dem Cyankalium zu lange oder höher als angegeben, so bläht sich die Masse auf und löst sich nach dem Erkalten nicht mehr vollständig in Wasser.

Eigenschaften: Weißes, undeutlich kristallisiertes Pulver, welches bei 116° schmilzt. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Eisessig, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Wird auch von wässerigem Ammoniak, Alkalien und Alkalikarbonaten leicht aufgenommen.

Benzoylcyanid,

$$C_6H_5—CO—CN$$

Phenylglyoxylsäurenitril

Man erhitzt nach Vorländer[2]) ein Gemisch von 1 Teil Benzoylchlorid und $1^1/_2$ Teilen Quecksilbercyanid am Rückflußkühler langsam bis zum Sieden und destilliert dann im Vakuum ab. Das rohe Ketonitril wird, wenn es noch chlorhaltig ist, nochmals über $^1/_2$ Gewichtsteil Quecksilbercyanid destilliert und aus Petroläther oder Ligroin (unter nachheriger Kühlung) umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 32°. Sdp. 205 bis 208° (unter geringer Zersetzung). Wird beim Erwärmen mit Kalilauge gespalten in Cyankalium und benzoesaures Kalium.

[1]) Ann. **233** (1886) 102. — [2]) Ber. **44** (1911) 2467.

Zimtaldehydcyanhydrin,

C_6H_5—CH=CH—CH(OH)—CN

Einer Darstellungsmethode von Peine[1]) gibt H. Erdmann[2]) folgende Ausführungsform:

In einen Literkolben bringt man 55 g fein gepulvertes reines Cyankalium, 100 ccm Zimtaldehyd und 100 ccm Äther. Dann kühlt man den Kolben durch eine Kältemischung ab und läßt durch einen zur feinen Spitze ausgezogenen Tropftrichter, der mittels eines nicht luftdicht schließenden Korks aufgesetzt ist, unter gutem Umschütteln 100 ccm konz. Salzsäure allmählich zutropfen.

Der ätherische Auszug des Reaktionsproduktes gibt nach dem Verdunsten des Äthers, besonders leicht auf Zusatz von Ligroin, eine feste kristallinische Masse, welche durch Lösen in Benzol oder Chloroform und Fällen aus diesen Lösungen mit Ligroin in reinem Zustande erhalten wird.

Eigenschaften: Kristallkörner, welche bei 75° (nach Pinner 81°) schmelzen. Leichtlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; unlöslich in Ligroin.

p-Acetyl-benzonitril,

NC—C_6H_4—C(=O)—CH_3

Naeh Ahrens[3]) wird p-Amidoacetophenon mit Natriumnitrit diazotiert und die Diazolösung allmählich in eine heiße Kaliumcuprocyanidlösung unter fortwährendem Umschütteln eingetragen. Es tritt heftige Stickstoffentwicklung ein, und das in Wasser fast unlösliche Reaktionsprodukt schwimmt nach dem Erkalten als harzige, feste Masse auf der Flüssigkeit. Das so gebildete Nitril wird mit dem zugleich ausgefallenen Cuprocyanid abfiltriert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelber Kristallbrei, der mit Tierkohle gekocht und aus wässerigem Alkohol umkristallisiert die Verbindung in reinem Zustand liefert.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 60—61°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

[1]) Ber. 17 (1884) 2113.
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[3]) Ber. 20 (1887) 2955.

Benzoylacetonitril,

$$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}\cdot CH_2\cdot CN$$

ω-Cyanazetophenon

Nach Seidel[1]) läßt sich Benzoylacetonitril einfach und mit nahezu quantitativer Ausbeute in folgender Weise erhalten:

Man zerreibt Iminobenzoyl-acetonitril (s. dort) möglichst fein, rührt es mit wenig Wasser an, bringt es in einen verhältnismäßig großen Scheidetrichter und schüttelt mit überschüssiger verdünnter Salzsäure tüchtig durch. Nachdem man einige Minuten hat stehen lassen, fügt man noch soviel Wasser zu, daß eine Trennung in zwei Schichten möglich ist, wobei das nicht umgesetzte Nitril zu Boden sinkt, während das Benzoylacetonitril sich als Schaum auf dem Wasser sammelt. Das unveränderte Ausgangsmaterial wird abgelassen, noch einmal fein zerrieben und mit Salzsäure in der gleichen Weise behandelt. Auf diesem Wege gelingt rasch die vollständige Umsetzung.

Zur Reinigung wird das Benzoylacetonitril in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und wieder mit Säuren gefällt. Man trocknet das Produkt dann sorgfältig, löst es in Benzol und fällt es durch Zusatz von Ligroin wieder aus.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 80.5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform und Benzol

Imidobenzoylacetonitril,

$$C_6H_5-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_2-CN$$

Man trägt nach Holtzwart[2]) in die absolut ätherische Lösung eines Gemisches von 2 Mol. Acetonitril und etwas mehr als 1 Mol. Phenylcyanid 2 Atome Natrium (am besten in Form eines feinen Pulvers) ein und erhitzt das Reaktionsgemisch längere Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, bis das gesamte Natrium verschwunden ist. Es bildet sich ein rötlichgrauer Niederschlag, der das Natrium umkleidet und nur langsam reagieren läßt. Der gebildete Niederschlag wird in wenig Wasser eingetragen. Dabei muß man wegen evtl. noch vorhandenen metallischen

[1]) J. prakt. Chem. (2) 58 (1898) 134.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 39 (1889) 242.

Natriums sehr vorsichtig verfahren (Schutzbrille! Es empfiehlt sich auch, Kohlensäure aufzuleiten). Die Flüssigkeit scheidet ein gelbes Öl aus, das zu einer butterartigen Masse erstarrt. Dieselbe wird abfiltriert, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und aus einem Gemisch von wenig Essigester und viel Ligroin mehrmals umkristallisiert.

Eigenschaften: Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 86°.

Phenylcyanamid,

$$C_6H_5-NH-CN + \frac{1}{2}H_2O$$

Cyananilid

Man löst nach Berger[1]) 50 g Phenylthioharnstoff in 33proz. Kalilauge (enthaltend 250 g KOH) auf dem Wasserbade und setzt allmählich eine konz. heiße Lösung von 125 g kristallisiertem Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$, zu. Die Flüssigkeit wird 10—15 Minuten lang im Wasserbade erhitzt und dann vom Bleisulfid abfiltriert. Das Filtrat muß dann farblos sein; andernfalls ist die Entschwefelung noch unvollständig. Man neutralisiert das Filtrat nach dem Erkalten vorsichtig mit Essigsäure. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird ausgewaschen und aus heißem Wasser umkristallisiert. Enthält die so gewonnene Kristallmasse, wie es bisweilen vorkommt, noch etwas Blei, so löst man sie zweckmäßig nochmals, diesmal aber unter Zusatz von Ammoniak, und fällt die filtrierte Lösung wieder durch Neutralisieren mit Essigsäure.

Eigenschaften: Blättchen vom Schmp. 47°. Schwer löslich in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther.

Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz ist viel niedriger. Im Exsikkator verflüssigen sich deshalb die Kristalle vorübergehend.

Phenylguanidin,

$$C_6H_5-NH-C{\lesssim}^{NH_2}_{NH}$$

Nach A. Kämpf[2]) erhitzt man eine absolut-alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Cyanamid und Anilinchlorhydrat 4—5 Std. am Rückflußkühler. Beim Eindampfen hinterbleibt das Chlorhydrat des Phenylguanidins als gelber Syrup. Zur Isolierung der freien Base wird der Syrup in Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß frisch ge-

[1]) Monatsh. 5 (1884) 219; A. W. Hofmann, Ber. 18 (1885) 3220.

[2]) Ber. 37 (1904) 1682.

fällten Silberoxyds 10 Stunden geschüttelt. Das Filtrat des Reaktionsgemenges scheidet beim Eindampfen im Vakuum das freie Phenvlguanidin als eisblumenförmige Kristalle ab.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, welche die letzte Spur Wasser auch bei langem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum hartnäckig festhalten und deshalb unscharf zwischen 50 und 60° schmelzen. An der Luft zerfließlich. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol, Ligroin und Chloroform.

Phenylcyanamid-m-carbonsäure,

$C_6H_4(COOH)$—NH—CN

m-Cyanamido-benzoesäure

Man leitet nach J. Traube[1]) in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoesäure in der Kälte Chlorcyan ein. Es findet augenblickliche Reaktion statt. Nach einigen Sekunden (zu langes Stehen führt zu einer sekundären Reaktion) gießt man die Flüssigkeit in viel Wasser, wobei eine sehr voluminöse Fällung einer rötlichweißen Substanz entsteht, die frei ist von Amidobenzoesäure. Sie kann aus Wasser umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Farblose, flache Nadeln, die $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthalten; zersetzt sich beim Erhitzen über 140°, schmilzt aber erst über 200° unter Gasentwicklung. Das Kristallwasser entweicht bei 95—115°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem. In heißem Alkohol sehr leicht löslich. Ziemlich löslich in Äther und heißem Chloroform. In Benzol nur spurenweise löslich.

Benzimidoester,

C_6H_5—C(=NH)—OC_2H_5

Benzoesäureimidoester

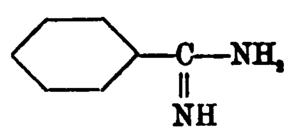
Man leitet nach Pinner[2]) unter Kühlung mit Eis trockenen Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzonitril und absolutem Alkohol bis zur Sättigung ein, läßt die Flüssigkeit einige Tage stehen und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand erstarrt innerhalb 24 Stunden fast vollständig zu kristallisiertem Chlorhydrat des Imidoesters.

[1]) Ber. 15 (1882) 2113. — [2]) Ber. 16 (1883) 1654; Imidoäther, S. 53.

Den freien Imidoester erhält man, wenn man das Chlorhydrat in absolutem Alkohol löst und in der Kälte mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge versetzt. Man filtriert vom Chlorkalium ab und dampft im Vakuum ein.

Eigenschaften: Der freie Imidoester bildet ein Öl. Sein Chlorhydrat kristallisiert in großen Prismen, die sich bei 118—120° unter Aufschäumen zersetzen. Mit Wasser tritt rasch Hydrolyse zu Benzoesäureester und Salmiak ein.

Benzamidin,



Man trägt nach Pinner[1]) Benzimidoesterchlorhydrat portionsweise in schwaches alkoholisches Ammoniak ein und schüttelt kräftig. Wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist, wird wieder starkes alkoholisches Ammoniak zugegossen, dann wieder Imidoester zugegeben, bis 1 Mol. Ammoniak verbraucht ist. Dann läßt man 2—3 Tage bei 30 bis 35° stehen, filtriert von etwas Salmiak ab und verdampft den Alkohol im Vakuum, wobei das Chlorhydrat des Amidins hinterbleibt.

Zur Darstellung des freien Amidins setzt man zur konz. wässerigen Lösung des Chlorhydrats konz. Natronlauge. Es scheidet sich ein obenauf schwimmendes Öl ab, das ausgeäthert wird. Nach dem Trocknen verdampft man den Äther im Vakuum. Es hinterbleibt das freie Amidin als Öl, welches allmählich kristallinisch erstarrt.

Eigenschaften: Faserig kristallinische Masse vom Schmp. 75 bis 80°. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Äther, sehr leicht in Alkohol. Zerfließt an der Luft. Reagiert stark alkalisch. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren.

Das Chlorhydrat kristallisiert aus Wasser und aus wässerigem Alkohol mit 2 Mol. Kristallwasser; es verwittert beim Liegen über Schwefelsäure. Das wasserhaltige Salz bildet große, glasglänzende Prismen, die bei ca. 72° schmelzen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 169°.

Benzonitriloxyd,

$$\text{—C}\equiv\text{N}=\text{O}$$

Zur Darstellung von Benzonitriloxyd werden nach Wieland[2]) 2 g reines, gepulvertes Benzhydroxamsäurechlorid, in 20 ccm Wasser

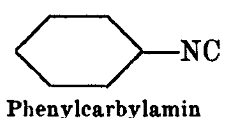
[1]) Ber. 11 (1878) 6; Imidoäther, S. 162.

[2]) Ber. 40 (1907) 1670.

suspendiert, unter guter Kühlung im Kältegemisch mit 10 ccm 14proz. Sodalösung versetzt. Dann wird das Gemisch — am besten in einem dickwandigen Erlenmeyerkolben — etwa 3 Minuten tüchtig durchgeschüttelt; dabei soll stets noch Eis vorhanden sein. Das zuerst auftretende farblose Öl kristallisiert nach kurzer Zeit zu farblosen Nädelchen, die bei Winterkälte auf vorgekühlter Nutsche abgesaugt und dann auf eiskaltem Ton getrocknet werden. Vorher hat man sich an einer Probe durch Ausschütteln mit Äther und Eindampfen mit verdünntem Ammoniak überzeugt, daß das Chlorid völlig umgesetzt (d. h. daß keine abspaltbare Salzsäure zurückgeblieben) ist. Das so erhaltene Benzonitriloxyd ist vollständig rein.

Eigenschaften: Farbloses, leicht bewegliches Öl von stechendem Geruch, der an Senföl und an Nitril erinnert. Erstarrt beim Abkühlen und schmilzt dann bei 15°. Polymerisiert sich nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich an den Rändern der Flüssigkeit breite Nadeln von Diphenylglyoximperoxyd ansetzen; in weniger als 1 Stunde ist die Umsetzung vollkommen beendet.

Phenylisonitril,



Phenylcarbylamin

Die Darstellung von Phenylisonitril geschieht nach Nef[1]) in folgender Weise:

Zu einer Lösung von 240 g Kaliumhydroxyd in 800 ccm Alkohol (99proz.) wird langsam mittels eines Tropftrichters eine Lösung von 100 g Anilin in 214 g Chloroform hinzugesetzt; es tritt zuerst eine sehr heftige Reaktion ein, so daß die Flüssigkeit bald zum Kochen kommt, weshalb man fortwährend kühlen muß. Am besten hält man die Temperatur auf etwa 50°. Kühlt man zu stark, so kann plötzlich Reaktion eintreten; dieselbe ist dann gar nicht zu regeln. Nach einigem Stehen, wobei gewöhnlich die Reaktion langsam zu Ende geht und Chlorkalium sich in großer Menge ausscheidet, destilliert man den Alkohol auf dem Wasserbade ab und gießt zum Rückstand (um das Chlorkalium in Lösung zu bringen) 1 Liter Wasser. Nach dem Erkalten wird die obere, aus Anilin und Phenylisonitril bestehende Schicht abgehoben und die wässerige Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird nun mit 120 g Salzsäure (spez. Gew. 1,15), welche man vorher auf 1 Liter verdünnt hat, gewaschen; dies geschieht am besten, indem man zuerst $^3/_4$

[1]) Ann. 270 (1892) 276.

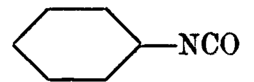
der verdünnten Salzsäurelösung und dann den Rest nimmt. Auf diese Weise geht alles nicht angegriffene Anilin sowie auch entstandenes Diphenylformamidin in die saure Lösung, während das Carbylamin im Äther bleibt. Der Äther wird, ohne zu trocknen, abdestilliert und der dunkelbraune Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei Phenylisonitril sehr rasch als farbloses Öl übergeht, welches sich sehr bald beim Stehen schwach grünlich färbt. Das Destillat wird unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure mit Äther vom Wasser getrennt, mit Ätzkali getrocknet, und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Das Phenylisonitril destilliert unter Zurücklassung eines geringen blauen Rückstandes (polymeres Produkt) konstant bei 64° unter 20 mm, bei 71° unter 30 mm, bei 78° unter 40 mm Druck.

Das Destillat ist, wie das mit Wasserdampf erhaltene, zuerst vollkommen farblos, wird aber in einigen Minuten schon hellblau, und nach 1 Stunde hat es sich in eine tiefblaue Flüssigkeit umgewandelt, die immer dunkler und nach wochenlangem Stehen dickflüssig wird. Zu gleicher Zeit bemerkt man eine Ausscheidung von roten Nadeln, und nach 3 Monaten hat sich alles in ein festes Harz verwandelt.

Zur Reinigung eines nicht ganz frischen Präparates destilliert man mit Wasserdampf und fraktioniert dann im Vakuum.

Eigenschaften: Farbloses Öl, das unter gewöhnlichem Druck bei 165—166° unter weitgehender Polymerisation siedet. Über die Siedepunkte im Vakuum s. oben. Die Substanz besitzt penetranten Isonitrilgeruch. Polymerisiert sich beim Stehen sehr rasch.

Phenylisocyanat,



Nach Henle[1]) verfährt man folgendermaßen:

Unter einem gutwirkenden Abzug wird der in der Figur skizzierte Apparat aufgebaut:

1. Phosgenbombe.
2. Quecksilbersicherheitsflasche.
3. Leere Waschflasche als Schutz gegen das Zurücksteigen.
4. Waschflasche mit konz. Schwefelsäure.
5. Weithalsige tubulierte Retorte von 1 Liter Inhalt. Sie wird mit Portionen von 100 g trockenem Anilinchlorhydrat beschickt. Ein weiteres Zuleitungsrohr endet über der Füllung. Man erhitzt in einem Metallbade, evtl. in Eisenfeilspänen, auf 280—320° (Thermometer im Bade).

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.

6. Weithalsige tubulierte Vorlage von 1 Liter Inhalt. Sie wird mit Wasser berieselt. Ein weites Luftkühlrohr mit Chlorcalciumrohr führt die entweichenden Gase in den Luftschacht des Abzuges.

Wenn die angegebene Temperatur erreicht ist, leitet man einen kräftigen Phosgenstrom über das geschmolzene Anilinchlorhydrat. In der Vorlage sammelt sich als schnell erstarrendes Öl Phenylharnstoffchlorid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot COCl$.

Wenn nichts mehr übergeht, nimmt man die Vorlage ab und verjagt aus derselben den Chlorwasserstoff durch vorsichtiges Erhitzen mit

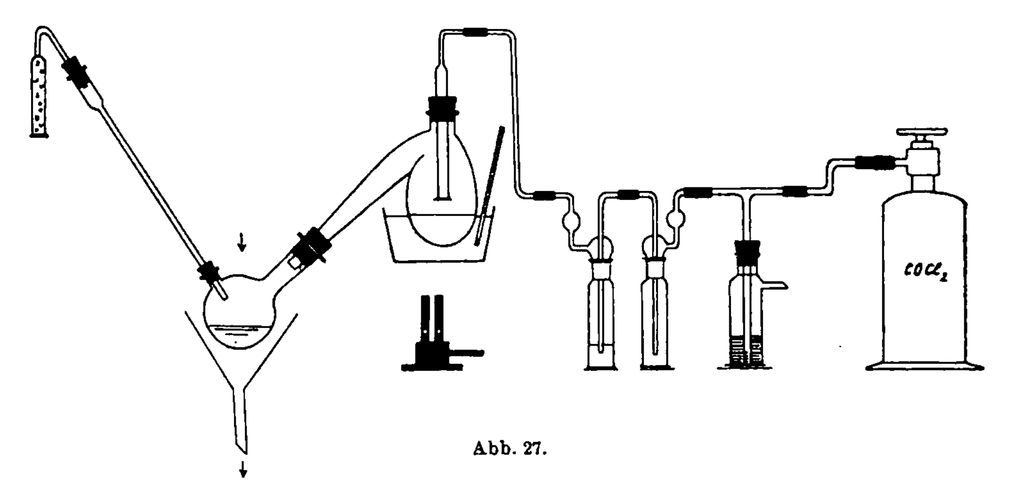


Abb. 27.

leuchtender Flamme auf dem Drahtnetz. Der verflüssigte Rückstand wird rektifiziert, wozu man sich wieder einer Retorte und der schon benutzten Vorlage bedient. Sdp. 163°.

Ausbeute: Aus 450 g Anilinchlorhydrat 300 g Phenylisocyanat (72% der Theorie). Phenylisocyanat ist sorgsam vor Feuchtigkeit zu schützen und nur eingeschmolzen aufzubewahren.

Eigenschaften: Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem, zu Tränen reizendem Geruch. Sdp. 166°; spez. Gew. 1,092 (bei 15°). Wird von Wasser zersetzt unter Bildung von Carbanilid und Kohlensäure.

Benzoylisocyanat,

$$C_6H_5-CO-N=CO$$

Billeter[1]) empfiehlt folgende Darstellungsweise von Benzoylisocyanat:

In einem Destillierkolben setzt man zu 40 g Benzoylchlorid 22 g Silbercyanat (d. i. $^1/_2$ Mol.) portionsweise unter Kühlung und unter

[1]) Ber. 36 (1903) 3218.

starkem Umschütteln. Nach Beendigung der Reaktion, die von Kohlensäureentwicklung begleitet ist, destilliert man das Reaktionsprodukt im Vakuum, indem man als Vorlage wiederum einen Destillierkolben nimmt und die Temperatur des Ölbades nicht über 120° steigen läßt. Zwischen Pumpe und Vorlage ist ein Trockenturm einzuschalten; auch die Luft, die durch die Kapillarröhre in den Destillierkolben eingeführt wird, muß gut getrocknet sein.

Zum Destillat fügt man in gleicher Weise wiederum 22 g Silbercyanat und destilliert dann nochmal im Vakuum. Nach erneutem Destillieren über einer kleinen Menge von cyansaurem Silber resultiert fast reines Benzoylisocyanat. Zur vollkommenen Reinigung wird die Flüssigkeit in Eis zum Erstarren gebracht und nach teilweisem Auftauen der flüssige Anteil abgegossen. Den kristallisierten Teil läßt man dann auch schmelzen. Man setzt hierauf einige Cubikcentimeter natriumtrockenen Äthers hinzu und kühlt die Mischung aufs neue. Die nun abgeschiedenen Kristalle sind reines Benzoylisocyanat.

Eigenschaften: Benzoylisocyanat kristallisiert aus der in Eis gekühlten, konz. ätherischen Lösung in prachtvollen, centimeterlangen, farblosen Prismen, die bei 25,5—26° schmelzen und gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlich sind. An der Luft bedecken sie sich mit einer Kruste von Benzamid. Das geschmolzene Cyanat bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch, die mit Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar ist. Unter 10 mm Druck siedet es bei 88°, unter 724 mm (ohne Zersetzung) bei 202,5—204°. Beim Aufbewahren verwandelt es sich, vermutlich infolge von Polymerisation, in eine weiße, undurchsichtige, krümelige, durch Wasser zersetzbare Masse.

Phenylharnstoff,

NH—

C=O

NH_2

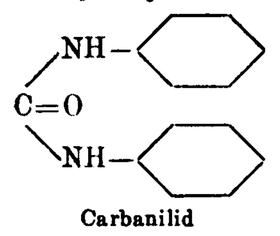
Nach Weith[1]) wird Anilin (1 Mol.) in der berechneten Menge Salzsäure (1 Mol.) gelöst und die Lösung mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanatlösung versetzt. Der ausgeschiedene Phenylharnstoff wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Große Blätter (aus Wasser) oder Nadeln, die bei 147° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem. Leicht in Alkohol und Äther.

---

1) Ber. 9 (1876) 820.

Sym. Diphenylharnstoff,



Carbanilid

1. Nach H e n t s c h e l [1]) leitet man in eine wässerige Suspension von Anilin unter Umschütteln oder Rühren so lange Phosgen ein, bis ein homogener Brei entstanden ist und selbst unter der Lupe keine Öltröpfchen mehr zu erkennen sind.

Zur Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Anilinchlorhydrat saugt man das Reaktionsprodukt ab, kocht mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus und kristallisiert aus Alkohol um. Größere Mengen der Substanz reinigt man zweckmäßiger durch Destillation im Vakuum.

2. Eine Darstellungsweise, bei welcher die wenig angenehme Verwendung von Phosgen vermieden wird, beschreibt folgende Vorschrift von A. S o n n [2]): 2 Mol. Anilin werden mit 1 Mol. Harnstoff in etwa der gleichen Gewichtsmenge Eisessig gelöst. Das Lösungsmittel wird dann zum größten Teil abdestilliert; es hinterbleibt ein rotbraunes, dickflüssiges Öl, das beim Übergießen mit Wasser sehr rasch zu einem festen Kristallkuchen erstarrt. Die Masse wird zerkleinert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute nahezu quantitativ.

E i g e n s c h a f t e n : Glänzende farblose Nadeln vom Schmp. 234°. Sdp. 260°. Nur wenig löslich in Wasser, ziemlich reichlich in heißem Alkohol und in Äther.

Phenylrhodanid,

—SCN

Rhodanbenzol

Nach G a t t e r m a n n und H a u s s k n e c h t [3]) werden 31 g Anilin in einem Gemisch von 100 g konz. Schwefelsäure und 200 g Wasser gelöst und in bekannter Weise mit 23 g Natriumnitrit diazotiert. Zu dieser Diazoniumsalzlösung fügt man dann eine konz. wässerige Lösung von 35 g Rhodankalium und hierauf allmählich eine Paste von Cuprorhodanid. (Letztere wird dargestellt, indem ein Gemisch von 80 g Kupfervitriol und

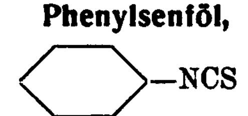
[1]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 499.
[2]) Ber. **47** (1914) 2440.
[3]) Ber. **23** (1890) 739.

150 g Eisenvitriol in Wasser gelöst und mit 35 g Rhodankalium gefällt wird. Durch Filtration wird das reine Cuprorhodanid von der Flüssigkeit getrennt.) In der Kälte findet hierbei eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt; man beschleunigt die Reaktion durch gründliches Umrühren, was am besten mittels einer Turbine geschieht. Nach 3 Stunden ist die Reaktion beendet, und man kann das Phenylrhodanid mit Wasserdampf übertreiben und durch Rektifikation leicht reinigen.

Die Ausbeute ist recht gut.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 231° (korr.). Spez. Gew. 1,155 bei 17,5°.

Phenylsenföl,



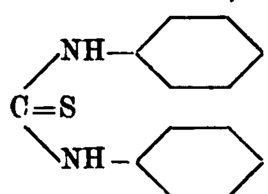
Phenylisothiocyanat; Thiocarbanil

Gattermann[1]) gibt folgende bewährte Vorschrift:

30 g rohes Thiocarbanilid (s. unten) werden in einem Kolben von etwa 400 ccm Inhalt mit 120 g konz. Salzsäure versetzt und unter dem Abzug am absteigenden Kühler auf einem Sandbade mit großer Flamme bis zum Sieden der Salzsäure erhitzt. Sobald im Kolben nur noch etwa 20 ccm Flüssigkeit zurückgeblieben sind, unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, das Senföl im Scheidetrichter getrennt, mit wenig Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp. 222°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Thiocarbanilid,



Sulfocarbanilid; Diphenylthioharnstoff

Nach E. Fischer[2]) verfährt man folgendermaßen:

50 g Anilin, 50 g Alkohol, 50 g Schwefelkohlenstoff und 0,25 g kristallisierter Schwefel werden an einem gut wirkenden Rückflußkühler im Wasserbade unter einem Abzug 5—6 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die Mischung erstarrt allmählich zu einem Brei von blätterigen

[1]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig 1910. Verlag von Veit & Co.

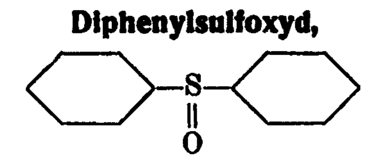
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Verlag von F. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Kristallen. Zuletzt wird der Schwefelkohlenstoff am absteigenden Kühler aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von unverändertem Anilin mit kalter, stark verdünnter Salzsäure gewaschen. Die abfiltrierten Kristalle werden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade in viel Alkohol gelöst; die Lösung wird siedend filtriert und das Filtrat mit so viel heißem Wasser versetzt, daß eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Thiocarbanilid kristallinisch aus. Es wird abfiltriert und im Dampfschrank getrocknet.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 152°. Kaum löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Auch in wässerigen Alkalien löslich.

Diphenylsulfoxyd,



I. Aus Benzol und Thionylchlorid

Nach Colby und Loughlin[1]) verfährt man folgendermaßen.

50 g Benzol und 16 g Thionylchlorid werden in einem Kolben, welcher mit einem Rückflußkühler versehen ist, unter Kühlung durch kaltes Wasser portionsweise mit Aluminiumchlorid versetzt. Das Aluminiumchlorid löst sich rasch auf und es entwickelt sich Chlorwasserstoff. Man setzt den Zusatz von Aluminiumchlorid so lange fort, als noch Chlorwasserstoff entweicht (im ganzen werden etwa 30 g $AlCl_3$ verbraucht). Am Ende der Operation werden noch 20 g Benzol hinzugefügt, um die Mischung flüssiger zu machen. Sobald bei weiterem Zusatz von Aluminiumchlorid sich kein Chlorwasserstoff mehr entwickelt, wird der Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde erhitzt. Dann läßt man die Flüssigkeit erkalten und gießt sie in kaltes Wasser. Es entsteht ein dickes gelbes Öl, welches auf dem Wasser schwimmt. Dieses Öl wird mit Wasser gewaschen und gelinde erhitzt, um das überschüssige Benzol zu entfernen. Es bleibt nach dem Erkalten eine gelblich wachsartige Masse, welche, aus Petroläther kristallisiert, reines Diphenylsulfoxyd liefert.

Ausbeute 21 g (statt theoretisch 26 g).

II. Aus Diphenylsulfid

Diphenylsulfoxyd läßt sich auch leicht durch Oxydation von Diphenylsulfid mittels Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd erhalten.

[1]) Ber. 20 (1887) 197.

Nach Krafft und Lyons [1]) wird 1 Teil Diphenylsulfid mit 5 Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,10 15 Stunden am Rückflußkühler im Ölbade zum gelinden Sieden erhitzt; zweckmäßig ist es, ein Gefäß mit so flachem Boden zu nehmen, daß das Öl die wässerige Säure nicht völlig überschichtet, weil sonst plötzlich heftiges Aufkochen erfolgen kann. Schließlich gießt man unter Umrühren in Wasser, worauf das Öl auch ohne stärkere Abkühlung leicht erstarrt, falls man nur die Anwendung einer Salpetersäure von höheren spez. Gew. als angegeben vermieden hat. Das Produkt wird gewaschen, getrocknet und zweimal aus heißem Ligroin umkristallisiert. Die Ausbeute ist recht gut.

Nach Hinsberg [2]) eignet sich zur Oxydation von Phenylsulfid sehr gut Wasserstoffsuperoxyd. Man versetzt Phenylsulfid mit der äquivalenten Menge (1 Mol.) 30proz. Wasserstoffsuperoxyd und fügt zu der Mischung so viel Eisessig, daß alles in Lösung geht. Nach Ablauf von 4 Tagen gießt man in Wasser, schüttelt mit Chloroform aus und wäscht die Chloroformlösung mehrfach mit Wasser. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand erstarrt alsbald zu strahligen Kristallen von Phenylsulfoxyd. Nach einmaligem Umkristallisieren ist das Produkt rein. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Ein Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd ist zu vermeiden, da er die Bildung von Diphenylsulfon veranlassen würde.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 70—71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

Benzolsulfinsäure,

$C_6H_5—SO_2H$

Benzolsulfinsäure läßt sich bequem nach folgender Vorschrift von Gattermann [3]) erhalten: 10 g Anilin werden in einer Mischung von 20 g konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 8 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser bis zum Eintritt der Jodkaliumstärkereaktion versetzt. Dann wird eine erkaltete Mischung von 40 ccm konz. Schwefelsäure und 30 ccm Wasser hinzugefügt und unter Kühlung mit Eis so lange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis eine Gewichtszunahme von 20—25 g eingetreten ist. Die klare Lösung wird unter fortgesetzter Kühlung allmählich mit 50—60 g Kupferpaste [4]) versetzt, wobei mittels einer Turbine die Flüssigkeit gut gerührt werden muß. Unter

[1]) Ber. 29 (1896) 441.
[2]) Ber. 43 (1910) 290.
[3]) Ber. 32 (1899) 1140.
[4]) Bezüglich der Kupferpaste s. die im folgenden Abschnitt gemachte Angabe.

Stickstoffentwicklung vollzieht sich die Bildung der Sulfinsäure. Ist die Gasentwicklung beendet, so filtriert man das Reaktionsgemisch, zieht den Rückstand, der noch ein wenig Sulfinsäure enthält, mit Wasser aus und extrahiert die Lösung mit Äther. Zur Beseitigung einer geringen Menge von alkaliunlöslichen Nebenprodukten schüttelt man die erhaltene ätherische Lösung mit Soda aus, trennt vom Äther und säuert dann die alkalische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an, wodurch die reine Sulfinsäure abgeschieden wird. Durch Extrahieren der Mutterlauge mit Äther und Verdunsten desselben an der Luft wird eine weitere Menge der Verbindung gewonnen.

Ausbeute an reiner Sulfinsäure 14 g (90% der Theorie).

Eigenschaften: Große farblose Prismen, die bei 83—84° schmelzen. Oberhalb 100° zersetzt sich die Verbindung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (aus welchem umkristallisiert werden kann). Reagiert stark sauer.

Benzoesäure-o-sulfinsäure,

C_6H_4—COOH
—SO_2H

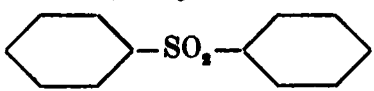
Nach Gattermann [1]) wird eine Lösung von 20 g o-Amidobenzoesäure in einer Mischung von 30 g konz. Schwefelsäure und 100 g Wasser mit einer Lösung von 10,5 g Natriumnitrit in 50 g Wasser diazotiert. In die Lösung leitet man ca. 30 g Schwefeldioxyd ein und versetzt dann unter Kühlung mit Eis mit Kupferpaste [2]), bis bei erneutem Zusatz keine Stickstoffentwicklung mehr eintritt. Während dieser Operation wird die Flüssigkeit mit einer gut wirkenden Turbine gerührt. Man äthert dann sowohl den Niederschlag als auch die Flüssigkeit aus. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert. Es hinterbleiben ca. 20 g Sulfinsäure, die aus Eisessig oder verdünntem Alkohol umkristallisiert wird. Die Kristallisation vollzieht sich sehr träge.

Eigenschaften: Kleine, zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 125°.

[1]) Ber. 32 (1899) 1144.

[2]) Über die Darstellung von Kupferpaste s. Vanino Bd. I, S. 486. Es läßt sich mit Vorteil auch technische Kupferbronze (Naturkupfer C) verwenden. Da dieselbe gewöhnliche Spuren von Fett enthält und deshalb vom Wasser nicht gut benetzt wird, durchfeuchtet man sie vor dem Gebrauch mit Alkohol und wäscht sie an der Saugpumpe mit Äther aus. Sowohl das Kupferpulver als auch die Bronze kann nach entsprechender Reinigung mehrmals benutzt werden. S. auch Helv. chim. acta 5 (1922) 197.

Diphenylsulfon,



I. Aus Diphenylsulfid

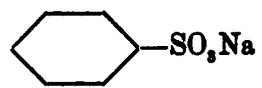
Um Diphenylsulfid zum Diphenylsulfon zu oxydieren, versetzt man nach O. Hinsberg [1]) das Sulfid (1 Mol.), gelöst in Eiswasser, mit soviel einer 3proz. Wasserstoffperoxydlösung, als $2^1/_2$ Mol. Peroxyd entspricht, und läßt das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen. Nach einigen Tagen beginnt die Abscheidung des Sulfons in Form farbloser Kristalle. Durch Zusatz von Wasser wird zuletzt auch der in Lösung gebliebene Anteil noch zur Abscheidung gebracht.

II. Aus Benzolsulfochlorid

Nach Beckurts und Otto [2]) wird ein Gemisch von 40 g Benzolsulfochlorid (s. S. 656) und 22 g Benzol allmählich mit Aluminiumchlorid in kleinen Portionen versetzt, wobei unter schwacher Erwärmung Chlorwasserstoffentwicklung erfolgt und das Reaktionsgemisch dunkle Farbe annimmt. Die Reaktion, die späterhin durch Wärmezuführung unterstützt wird, ist beendet, wenn das allmählich sehr dick gewordene Gemisch nicht mehr den charakteristischen Geruch nach Benzolsulfochlorid zeigt und erneuter Zusatz von Aluminiumchlorid keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr verursacht. (Verbraucht werden etwa 30 g $AlCl_3$.) Die nach dem Erkalten erstarrte Masse wird sodann mit Wasser durchgearbeitet und die unlösliche Masse mehrmals aus Alkohol, zuletzt unter Zusatz von Tierkohle, umkristallisiert.

Eigenschaften: Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Benzol) oder Nadeln (aus heißem Wasser) vom Schmp. 125—126° (Knapp), 128—129° (Freund und Otto). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Ziemlich löslich in Benzol.

Benzolsulfonsaures Natrium,



Die Darstellung von benzolsulfonsaurem Natrium kann in folgender Weise geschehen [3]): Man fügt unter Kühlung mit Wasser zu 150 g

[1]) Ber. 43 (1910) 290.

[2]) Ber. 11 (1878) 2066.

[3]) Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie; Gattermann, „Praxis des organ. Chemikers".

rauchender Schwefelsäure (Anhydridgehalt 5—8%) allmählich 40 g Benzol, wobei man mit dem erneuten Zusatz immer so lange wartet, bis beim Schütteln die letzte Portion in Lösung gegangen ist. Die Sulfonierung erfordert etwa 10—15 Minuten. Das Reaktionsgemisch läßt man dann aus einem Tropftrichter langsam und unter Eiskühlung in das drei- bis vierfache Volumen kalt gesättigter Kochsalzlösung fließen. Nach einiger Zeit, besonders leicht, wenn man die Gefäßwand mit einem Glasstab reibt, scheidet sich das benzolsulfonsaure Natrium in Form fettglänzender Blättchen aus und es bildet sich nach längerem Stehen ein dicker Kristallbrei. Der abgesaugte und abgepreßte Niederschlag wird zweimal mit einer kleinen Menge gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, dann auf Ton getrocknet, hierauf gepulvert und zur vollständigen Trocknung auf 110° erhitzt, bis die Substanz staubtrocken geworden ist. Die Reinigung des Benzolnatriumsulfonats geschieht durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol.

Eigenschaften: Das Salz kristallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in kristallwasserhaltigen Nadeln ($C_6H_5 \cdot SO_3Na + 1\ H_2O$). Es ist in Wasser äußerst leicht löslich.

Benzolsulfochlorid,

$-SO_2Cl$

I. Aus benzolsulfonsaurem Natrium

Man trocknet[1]) benzolsulfonsaures Natrium $^1/_2$ Stunde lang bei 120°, mischt 20 g des gepulverten Salzes mit 35 g Phosphorpentoxyd in einem Kolben mit Rückflußkühler und schüttelt tüchtig um. Es tritt eine lebhafte Reaktion ein, die man vollendet, indem man noch mehrere Minuten erwärmt. Man läßt darauf das verflüssigte Reaktionsgemisch erkalten und gießt es unter Abkühlen in 250 ccm kaltes Wasser. Unter öfterem Umrühren läßt man nun 3 Stunden stehen, trennt darauf das Öl, trocknet es mit Chlorcalcium und destilliert im Vakuum.

II. Aus Benzol und Chlorsulfonsäure

Nach F. Ullmann[2]) läßt sich Benzolsulfochlorid gut durch Umsetzung von Benzol mit Chlorsulfonsäure gewinnen. Man benützt als Reaktionsgefäß einen Fraktionierkolben von 200 ccm Inhalt. Derselbe wird mit 80 g Chlorsulfonsäure beschickt. Er trägt mittels eines doppelt durchbohrten Gummistopfens ein Thermometer und einen Tropftrichter. Das

[1]) Meyer und Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, II, 1.
[2]) Ber. 42 (1909) 2058.

seitliche Ansatzrohr des Kolbens ist mit einer (mit ein wenig konz. Schwefelsäure beschickten) Waschflasche verbunden, diese wieder mit einem größeren, mit Wasser teilweise gefüllten Gefäß, das zum Absorbieren des entweichenden Chlorwasserstoffs dient. Man läßt durch den Tropftrichter allmählich 20 g Benzol zur Säure fließen, wobei die Temperatur zweckmäßig auf 15—20° gehalten wird. Während der ganzen Reaktionsdauer (1 Stunde) sorgt man durch Schütteln des Kolbens für innige Mischung. Wenn die Umsetzung beendet ist, gießt man das Produkt auf Eis, nimmt das ausgeschiedene Öl mit Äther auf, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand (33 g) im Vakuum. Hierbei gehen bei 20 mm Druck und 136° etwa 28 g Benzolsulfochlorid über.

Eigenschaften: Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen bei 0° zu großen rhombischen Kristallen erstarrt, die bei 14,5° schmelzen. Sdp. 120° unter 10 mm Druck. Destilliert unter gewöhnlichem Druck bei 246—247° unter starker Zersetzung. Löst sich nicht in Wasser und wird nur ganz langsam davon angegriffen. Leicht löslich in Alkohol.

o-Toluolsulfochlorid und **p-Toluolsulfochlorid,**

$C_6H_4(CH_3)(SO_2Cl)$ (—CH_3, —SO_2Cl ortho) und $C_6H_4(CH_3)(SO_2Cl)$ (CH_3, SO_2Cl para)

Die Chloride der beiden Sulfonsäuren entstehen nebeneinander in guten Ausbeuten nach folgender Patentvorschrift der Firma Société chimique des usines du Rhône[1]):

In 400 Teile auf 0° abgekühlte Chlorsulfonsäure läßt man unter beständigem Rühren langsam 100 Teile Toluol einfließen, wobei zu beobachten ist, daß die Temperatur + 5° nicht übersteigt. Nachdem das Toluol eingetragen ist, wird das Gemisch noch 12 Stunden bei einer Temperatur zwischen 0° und 5° beständig gerührt. Man gießt dann das Reaktionsgemisch auf Eis, trennt das (flüssige) Gemisch der isomeren Sulfochloride vom Wasser ab und trocknet es mittels Calciumchlorid. Zur Abscheidung der p-Verbindung wird die Flüssigkeit dann 12 Stunden lang auf —20° abgekühlt, wobei das p-Toluolsulfochlorid auskristallisiert. Durch Absaugen werden die beiden Reaktionsprodukte sodann getrennt.

---

[1]) D. R. P. 98 030; Friedländer IV, 1261.

Zur vollkommenen Scheidung kann das (flüssige) o-Toluolsulfochlorid noch im Vakuum rektifiziert, das p-Sulfochlorid durch Umlösen aus Äther gereinigt werden.

Eigenschaften: o-Toluolsulfochlorid ist ein Öl, das unter 10 mm Druck bei 126° siedet. p-Toluolsulfochlorid bildet trikline Kristalle (aus Äther) vom Schmp. 69°; $Sdp._{10}$ 134,5°.

Benzol-m-disulfonsäure,

$$C_6H_4(SO_3H)_2 \ (1,3)$$

Das Kaliumsalz der Benzol-m-disulfonsäure erhält man nach Heinzelmann[1]) in folgender Weise:

Man löst in einer Retorte Benzol im gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure, setzt dann ein der Lösung etwa gleiches Volumen derselben Säure zu und erhitzt die Retorte mit aufgerichtetem Hals 2 bis 3 Stunden so stark, daß sie mit weißen Dämpfen erfüllt ist, aber ein Entweichen dieser Dämpfe nicht oder nur in geringem Maße stattfindet.

Die dunkel gefärbte dicke Masse wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Calciumhydroxyd neutralisiert und koliert. Wenn die Lösung sehr dunkel gefärbt ist, wird ein Teil derselben zur Fällung des Calciums mit Schwefelsäure versetzt und dann mit Bleikarbonat gekocht. Man fügt dann die Lösung des Bleisalzes zum übrigen benzoldisulfonsauren Calcium und leitet Schwefelwasserstoff in das Lösungsgemisch. Das ausfallende Bleisulfid reißt die Farbstoffe mit sich nieder, und die dann fast farblose Flüssigkeit liefert nach der Fällung des Calciums mit der gerade ausreichenden Menge Kaliumkarbonatlösung beim Eindampfen das benzoldisulfonsaure Kalium in schönen Kristallen. Durch Umkristallisieren kann das Salz noch gereinigt werden. Es enthält dann nur noch eine sehr geringe Menge von benzolmonosulfonsaurem Salz und manchmal Spuren von dem Salz der p-Disulfonsäure.

Benötigt man die m-Disulfonsäure völlig frei von der p-Verbindung, so empfiehlt es sich, das Salzgemisch mittels Phosphorpentachlorid in das Gemisch der entsprechenden Sulfochloride überzuführen[2]) und letzteres aus heißem Ligroin fraktioniert kristallisieren zu lassen. Es scheidet sich dabei zuerst das Dichlorid der p-Verbindung aus (Schmp. der p-Verbin-

[1]) Ann. 188 (1877) 159.

[2]) Tröger und Meine, J. prakt. Chem. (2) 68 (1003) 330.

dung 132°, der o-Verbindung 63°). Durch Erhitzen der Cloride mit Wasser im Autoklaven auf 130—140° entstehen die freien Sulfonsäuren.

Eigenschaften: Benzol-m-disulfonsäure kristallisiert mit $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser; sie ist außerordentlich zerfließlich.

Das Dikaliumsalz enthält ein Mol. Kristallwasser, das nur sehr schwer abgegeben wird. Es bildet vierseitige, schiefe, zugespitzte Prismen.

o-Phenolsulfonsäure und p-Phenolsulfonsäure,

OH (Benzolring) $—SO_3H$ und OH (Benzolring) SO_3H

Die Sulfonierung des Phenols läßt sich nicht so leiten, daß nur eine einzige Sulfonsäure entsteht, sondern es bildet sich immer ein Gemenge von o- und p-Säure, letztere gewöhnlich in stark überwiegender Menge. Je nachdem man Wert auf die Gewinnung der einen oder anderen Säure legt, müssen die Sulfonierungsbedingungen verschieden gewählt werden. Die Methoden sind von Obermiller[1]) ausgearbeitet.

1. Die folgende Vorschrift führt zu einem Gemenge von etwa 2 Teilen o-Säure und 3 Teilen p-Säure und empfiehlt sich, wenn man o-Phenolsulfonsäure benötigt.

200 g Phenol werden geschmolzen und bei 35—40° (beginnend bei 40°, dem Schmelzpunkt des Phenols) mit 100 g Schwefelsäuremonohydrat (d. i. 100proz. Schwefelsäure) unter gutem Rühren vermischt. Jetzt kann, ohne daß das Gemenge fest wird, abgekühlt werden. Bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur läßt man nun weitere 200 g derselben Schwefelsäure zulaufen. Man setzt das Rühren etwa 6—8 Stünden bei dieser Temperatur fort und gießt schließlich das Reaktionsgemenge unter gutem Rühren in mindestens $1^1/_2$ Liter Wasser.

Die Hauptmenge der überschüssigen Schwefelsäure wird dann zwecks Bildung leicht abzufiltrierender Fällungen mit Bleikarbonat gefällt, worauf man nach dem Abfiltrieren noch so viel Bariumkarbonat zusetzt, daß eben die Kongoblau-Reaktion verschwindet (= Bildung des SO_3H-Salzes). Ein längeres Kochen mit Überschuß des Karbonats ist zu vermeiden, da dadurch schon langsam die schwer löslichen Phenolbariumsalze der Sulfonsäuren gebildet werden. Das Erwärmen der die freien Säuren enthaltenden Lösung ist nicht bedenklich, da unter diesen Um-

[1]) B r. 40 (1907) 3637.

ständen eine Umwandlung der o-Säure in die p-Säure, welche denkbar wäre, bestimmt nicht stattfindet, sondern höchstens nur sehr langsam eine geringe Abspaltung der Sulfonsäuregruppe, in erster Linie bei der o-Säure, stattfinden könnte.

Die nach der Neutralisation von etwa noch entstandenem Niederschlag getrennte Lösung der Bariumsalze der Sulfonsäuren wird hierauf — am besten in 2—3 Portionen — soweit eingedampft, daß die kalte Mutterlauge, welche über den ausgeschiedenen Kristallen steht, das spez. Gew. von etwa 1,18—1,20 zeigt. Zuerst kristallisieren hierbei nur die körnigen, in Krustenform fest am Boden des Gefäßes haftenden Kristalle des o-Salzes aus, während zuletzt auch die leicht erkenntlichen, feinen, filzigen Nadeln des bedeutend leichter löslichen p-Salzes auszukristallisieren beginnen. Diese Nadeln erfüllen in lockerer Form die ganze Flüssigkeit, so daß sie wie gelatiniert aussieht. Ist zusammen mit dem Salz der o-Verbindung schon zu viel von diesem p-Salz auskristallisiert, so bringt man vor dem Absaugen den größten Teil davon durch vorsichtigen Zusatz kalten Wassers wieder in Lösung. Die Kristalle des o-Salzes können von der anhängenden Mutterlauge sowie von den letzten Resten des mit ihm auskristallisierten p-Salzes leicht getrennt werden durch vorsichtiges Waschen mit kaltem Wasser, eine Behandlung, die so lange fortgesetzt wird, bis das ablaufende Waschwasser, welches natürlich mit der Mutterlauge vereinigt wird, etwa das spez. Gew. 1,08—1,09 hat. Man erhält so 25% der Theorie (berechnet auf die Menge angewendeten Phenols) an rohem Bariumsalz der o-Säure.

Die Mutterlauge, welche jetzt ein Gemenge von etwa 80% p-Salz und 20% o-Salz enthält, wird hierauf mit Wasser verdünnt, durch Umsetzen mit der nötigen Menge Magnesiumoxyd in eine Lösung der Magnesiumsalze verwandelt und wieder entsprechend eingedampft. Es scheiden sich beim Erkalten jetzt die großen, oft mehrere Zentimeter langen, flachen Säulen und Platten der p-Verbindung aus, welche Neigung zur Drusenbildung zeigen. Die Möglichkeit, daß auch schon Salz der o-Verbindung auskristallisiert, ist bis zu einer Konzentration der Mutterlauge vom spez. Gew. 1,22 ausgeschlossen. Bei diesem Grad der Einengung enthält die Mutterlauge kaum noch nennenswerte Mengen der p-Verbindung.

Das so abgeschiedene Magnesiumsalz der p-Säure kann nun ganz ähnlich wie das Bariumsalz der o-Säure (s. oben) direkt auf der Nutsche gewaschen werden; jedoch ist hierbei wegen der größeren Löslichkeit noch größere Vorsicht nötig. Man wäscht etwa bis zum spez. Gew. 1,12 bis 1,13 der ablaufenden Waschflüssigkeit.

Bezüglich der Aufarbeitung der Mutterlauge gilt folgendes: Aus der Mutterlauge kann durch längeres Kochen mit Kalkmilch das

Magnesium als Hydroxyd wieder ausgefällt werden[1]). Nach dem Abfiltrieren des Magnesiumhydroxyds setzt man durch Zusatz von Schwefelsäure die Sulfonsäuren wieder in Freiheit und zerlegt sie nach dem Abfiltrieren vom Calciumsulfat und dem Neutralisieren mit Bariumkarbonat wieder wie oben in o- und p-Salz. Auf diese Weise können jedoch nur noch höchstens 10—15% der Theorie an Gesamtsulfonsäuren herausgeholt werden. Gegen 10% bleiben sicher noch in Lösung, weil die Abscheidung am Schluß dadurch erschwert ist, daß auch noch andere Säuren in der Mutterlauge vorhanden sind. Die Aufarbeitung dieser letzten Mutterlauge ist nicht lohnend.

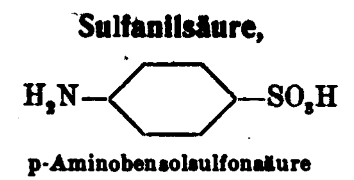
Die Darstellung der entsprechenden freien Säuren geschieht beim Bariumsalz durch direkte Zersetzung mit der gerade genügenden Menge Schwefelsäure, beim Magnesiumsalz durch dieselbe Umsetzung nach vorausgehender Umwandlung in Calciumsalz durch Kochen mit Kalkmilch.

2. Will man ein Sulfonsäuregemenge erhalten, welches reicher ist an p-Verbindung, so verfährt man so, daß man 200 g Phenol mit 220 g etwa 95proz. Schwefelsäure unter gutem Rühren 6—8 Stunden auf 90—100° erhitzt. Am Schluß kühlt man dann etwas ab und gibt bei 70—75° 50 ccm Wasser zu, worauf man rasch weiter abkühlt. Durch diesen Wasserzusatz wird ein Festwerden beim Erkalten vermieden.

Man erzielt auf diese Weise die Bildung von jedenfalls über 80% p-Säure, wobei freilich auch die o-Säure in immerhin erheblichen Mengen noch zugegen ist. Disulfonsäure entsteht in höchstens ganz geringen Mengen.

E i g e n s c h a f t e n: Die o- und p-Phenolsulfonsäure sind farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Substanzen, deren Lösungen stark sauer reagieren.

Sulfanilsäure,



p-Aminobenzolsulfonsäure

H. E r d m a n n[2]) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung von Sulfanilsäure: 80 ccm Anilin werden in einem Kolben unter häufigem Umschütteln mit 55 ccm konz. Schwefelsäure im Luftbade so lange auf 220—230° erhitzt, bis die Masse vollkommen fest wird. Dann versetzt

[1]) Beim Kochen mit Bariumhydroxyd, welches rascher zum Ziel führen würde, fallen die schwerlöslichen Phenolbariumsalze der Sulfonsäuren zugleich mit dem Magnesiumhydroxyd aus.

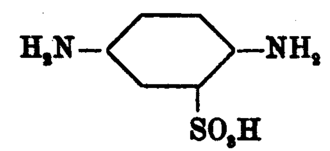
[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

man das Reaktionsprodukt mit Sodalösung (50 g trockene Soda in 1 Liter Wasser), bis Lösung und alkalische Reaktion eingetreten ist. Spuren von unverändertem Anilin bläst man mit Wasserdampf ab. Hierauf wird filtriert und durch Zusatz von 100 ccm roher Salzsäure die Sulfanilsäure ausgefällt. Das Produkt wird durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt.

Ausbeute 100 g.

Eigenschaften: Tafelförmige, rhombische Kristalle, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten und rasch verwittern. 1 Teil Sulfanilsäure löst sich in 182 Teilen Wasser von 0° und in 166 Teilen Wasser 10°; in heißem Wasser ist die Säure leicht löslich, dagegen in Alkohol und in Äther unlöslich.

p-Phenylendiaminsulfonsäure,



Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermaßen:

Eine Lösung von 300 g salzsaurem p-Phenylendiamin wird in $2^1/_2$ Liter Wasser mit 360 g Eisessig versetzt. Hierzu läßt man unter Kühlung und gutem Umrühren eine Lösung von 690 g kristallisiertem neutralem schwefligsauren Natrium in 1 Liter Wasser einlaufen, worauf man sofort eine Auflösung von 165 g Kaliumdichromat in 2 Liter Wasser zufügt. Das durch die Essigsäure gebildete Natriumbisulfit entfärbt die Flüssigkeit und bald darauf scheidet sich Phenylendiaminmonosulfonsäure als dicker, kristallinischer Niederschlag ab. Man läßt das Reaktionsgemenge so lange stehen, bis die Ausscheidung beendet ist, filtriert und kristallisiert aus heißem Wasser um.

Eigenschaften: Weiße Nadeln, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Die wässerige Lösung der Säure gibt mit Eisenchloridlösung eine Rotfärbung.

Das leicht lösliche Natriumsalz der Verbindung kristallisiert aus heiß konz. wässeriger Lösung in kompakten Kristallen, welche 4 Mol. Kristallwasser enthalten.

---

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

1-Naphthalinsulfochlorid,

SO_2Cl

α-Naphthylsulfonsäurechlorid

Nach Erdmann und Süvern[1]) verfährt man in folgender Weise:

Ein starkwandiger Rundkolben mit kurzem Halse von reichlich 5 Liter Inhalt wird mit 2 kg grobgepulvertem Phosphorpentachlorid beschickt; dann werden unter starkem Umschütteln in kleinen Portionen 2 kg noch warmes bei 150° getrocknetes[2]) α-naphthalinsulfonsaures Natrium eingetragen. Der Kolbeninhalt erwärmt sich stark und wird flüssig, aber in Zeit von 1$^1/_2$ Stunden kann die ganze Menge des Salzes eingetragen werden, ohne daß eine zu bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, was das Abdestillieren des entstandenen Phosphoroxychlorids zur Folge hätte. Nachdem das Natriumsalz eingetragen ist, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Umschütteln, bis der Kolbeninhalt vollkommen homogen geworden ist, und destilliert sodann unter vermindertem Druck aus einem Chlorcalciumbade bei 110° das Phosphoroxychlorid ab. Bei einem Vakuum von 500 mm sind in 3—4 Stunden 1100 g Phosphoroxychlorid, d. h. 75% der nach der Theorie gebildeten Menge, abdestilliert. Sobald bei der oben genannten Temperatur die Destillation aufhört, nimmt man den Kolben aus dem Bade, gießt den dünnflüssigen Inhalt in eine Porzellanschale und läßt unter Umrühren erkalten. Das Chlorid erstarrt zu einer festen, kristallinischen Masse, die fein zerrieben unter guter Kühlung mit Wasser behandelt, abgesaugt, ausgepreßt und in Porzellankellen im Wasserbade geschmolzen wird. Hierbei sammelt sich noch vorhandenes Wasser an der Oberfläche an und kann leicht entfernt werden. Beim Erkalten erstarrt das Chlorid zu einer sehr festen Masse, die nach dem Zerreiben über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet wird. Das trockene Chlorid löst man in Benzol (1 Teil Chlorid, $^1/_2$ Teil Benzol) und versetzt die filtrierte Lösung mit dem 4fachen Volumen Petroläther. Will man das Chlorid in möglichst feiner Verteilung (der zum Nitrieren am besten geeigneten Form) erhalten, so stört

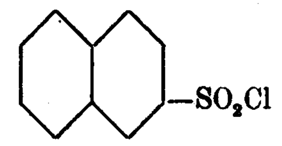
[1]) Ann. 275 (1893) 233.

[2]) Da das Natriumsalz der α-Naphthalinsulfonsäure sehr beständig ist, kann das Trocknen des Salzes auf den freien Flammen eines Gasofens unter Umrühren mit einem Thermometer in Nickelschalen vorgenommen werden; doch muß man darauf achten, daß die Temperatur auf ca. 150° bleibt.

man die Kristallisation durch starkes Umrühren. Das Chlorid scheidet sich diesfalls kleinkristallinisch ans; es wird abgesaugt, durch Pressen von anhaftender Mutterlauge befreit und auf Tontellern getrocknet. — Die Ausbeute ans 2 kg α-naphthalinsulfonsaurem Natron beträgt 1200 g reines α-Naphthalinsulfochlorid (d. h. 61% der theoretischen Ausbeute).

Eigenschaften: Grauweiße Kriställchen vom Schmp. 67°. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther; löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Geht beim Kochen mit Wasser allmählich unter Verseifung in Lösung.

2-Naphthalinsulfochlorid,

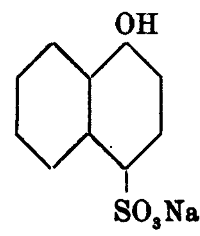


β-Naphthylsulfonsäurechlorid

Die Darstellung von β-Naphthalinsulfochlorid erfolgt nach Erdmann und Süvern[1]) ganz ebenso wie die der α-Verbindung, jedoch unter Anwendung von β-naphthalinsulfonsaurem Natrium. Das Umkristallisieren aus Benzol muß in diesem Falle unter Anwendung der dem Gewicht des trockenen Chlorids gleichen Menge Benzol geschehen.

Eigenschaften: Feine glänzende Blättchen vom Schmp. 76°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Petroläther; löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, jedoch schwerer als die α-Verbindung.

1,4-Naphtholsulfonsaures Natrium,



„Neville-Winthersche Säure"

Nach einer Patentvorschrift der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation[2]) verfährt man folgendermaßen:

50 g gepulvertes Ätznatron werden in einem Tiegel aus Eisen. Nickel oder Silber mit 50 ccm Wasser zusammen geschmolzen und in

[1]) Ann. 275 (1893) 233; a. auch Henle, Anleitung f. d. org. Prakt. Akad. Verlagsanstalt. 2. Aufl. S. 64.

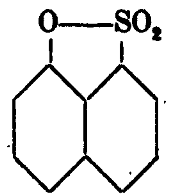
[2]) D. R. P. 46 307.

einen mit 100 g gepulvertem Naphthionat beschickten Röhrenautoklaven von 250 ccm Inhalt eingegossen. Man rührt das Gemisch mit einem Eisenstab gut durch, verschließt dann den Autoklaven und erhitzt 8 Stunden lang auf 250°. Beim Öffnen findet man eine stark nach Ammoniak riechende Kristallmasse, die in 700 ccm heißen Wassers gelöst wird. Man verjagt das Ammoniak durch Kochen, versetzt mit etwa 150 ccm konz. Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion, läßt kristallisieren und saugt das saure Natriumsalz, $C_{10}H_6(OH)SO_3Na$, ab.

Weitere Mengen des Salzes können aus der Mutterlauge dadurch gefällt werden, daß man dieselbe mit gepulvertem Chlornatrium sättigt.

E i g e n s c h a f t e n : Sehr leicht lösliches Salz; auch in 90proz. Alkohol löslich.

1,8-Naphtholsulfonsäureanhydrid,



Naphthosulton

1,8-Naphthylaminsulfonsäure liefert nach H. E r d m a n n[1]) beim Diazotieren und darauffolgenden Zersetzen der Diazoverbindung durch Verkochen mit Wasser das in Wasser fast ganz unlösliche Naphthosulton in fast quantitativer Ausbeute. Man erhält es rein durch Umkristallisieren aus Benzol, wobei die Verunreinigungen ungelöst zurückbleiben.

E i g e n s c h a f t e n : Glasglänzende Prismen vom Schmp. 154°. Sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in heißem Benzol, sehr leicht in Chloroform.

Naphthionsäure,

NH_2

SO_3H

1,4-Naphthylaminsulfonsäure

Naphthionsäure und Naphthionat werden großtechnisch dargestellt. Ihre präparative Darstellung im Laboratorium wäre deshalb nicht lohnend.

[1]) Ann. 247 (1888) 345.

Eigenschaften: Naphthionsäure kristallisiert in kleinen glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen verkohlen ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol.

Das Natriumsalz („Naphthionat") bildet große monokline Prismen, die 4 Mol. Kristallwasser enthalten, wovon sie beim Erhitzen auf 80° $3^1/_2$ Mol. abgeben.

Anthracen-2-sulfonsäure,

H
C
—SO_3H
C
H

Das Natriumsalz der Anthracen-2-sulfonsäure erhält man nach Liebermann[1]), indem man 3 Teile fein gepulvertes anthrachinon-β-sulfonsaures Natrium (Handelspräparat) mit 5 Teilen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7; nicht höher!) und 1 Teil rotem Phosphor $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler kocht. Die Reaktionsmasse wird dann mit Wasser verdünnt und kochend heiß filtriert. Das Filtrat wird eingedampft, bis beim Erkalten das Natriumsalz auskristallisiert. Aus konz. wässerigen Lösungen scheidet sich das Natriumsalz in kleinen Schüppchen aus, die einen völlig unfiltrierbaren Schleim bilden. Man vermeidet diesen Übelstand dadurch, daß man die Ausscheidung aus verdünnteren Lösungen oder solchen, denen etwas Sodalösung zugesetzt ist, stattfinden läßt.

Eigenschaften: Das Natriumsalz der Anthracen-2-sulfonsäure kristallisiert mit 4 Mol. Kristallwasser. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich.

p-Amidodimethylanilinthiosulfonsäure,

$N(CH_3)_2$
—S—SO_3H
NH_2

Nach Bernthsen[2]) wird folgendermaßen verfahren:

In die auf 0° abgekühlte Lösung von 100 g neutralem (dimethylanilinfreiem) p-Amidodimethylanilinsulfat in 1 Liter Wasser läßt man eine auf 10° abgekühlte Lösung von 55 g Kaliumdichromat in 600 ccm

1) Ann. **212** (1882) 48.
2) Ann. **251** (1889) 50.

Wasser und 180 ccm Essigsäure von 50% ziemlich schnell in feinem Strahle einfließen, wobei man die Flüssigkeit durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung hält. Die Bildung des Oxydationsproduktes tritt momentan ein und bald erfolgt seine Ausscheidung in Gestalt feiner, bronzeglänzender Kristallnädelchen. Am Schlusse ist ein Kristallbrei entstanden, von dem sich eine Probe in viel Wasser mit rein roter Farbe lösen muß. Man setzt dann sofort eine aus 220 g Natriumthiosulfat, 270 g kristallisiertem Aluminiumsulfat und 700 ccm Wasser frisch bereitete Lösung hinzu und rührt anhaltend weiter. Nach kurzer Einwirkung bei einer Temperatur von 10—20° geht der Kristallbrei allmählich in Lösung und aus der klaren oder nahezu klar gewordenen und nur schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich bald die Thiosulfonsäure in glänzenden, schweren Kriställchen ab, deren Menge sich bei mehrstündigem Stehen und Abkühlen der Mischung auf 0° beträchtlich vermehrt. Man filtriert dann und reinigt die Säure durch Auflösen in kalter, verdünnter Sodalösung, Filtrieren und Ausfällen mit Essigsäure.

Eigenschaften: Weiße Kristalle, welche bei raschem Erhitzen bei 201—204°, bei langsamem Erhitzen schon bei 193—195° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Thionylanilin,

$$C_6H_5—N=S=O$$

Thionylanilin wird zweckmäßig nach folgender Vorschrift von Michaelis[1]) dargestellt:

100 g trockenes, feingepulvertes Anilinchlorhydrat werden mit 200 g trockenem Benzol übergossen und mit 100 g Thionylchlorid versetzt. wobei weder Erwärmung noch merkbare Einwirkung erfolgt. Man erhitzt nun einige Zeit am Rückflußkühler, bis die beim Sieden des Benzols sogleich eintretende Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat und das Anilinchlorhydrat ganz oder doch fast ganz verschwunden ist. Bei der Destillation der evtl. filtrierten Flüssigkeit geht zuerst Benzol, das von etwas mitgerissenem Thionylanilin gelb gefärbt ist, über, dann, unter ziemlich raschem Steigen des Thermometers, bei 198—200° das Thionylanilin. Man reinigt das Präparat durch nochmalige Destillation. Im Kühler setzt sich anfangs leicht eine feste, von anhängendem Thioanilin gelb gefärbte Masse ab, die aus schwefligsaurem Anilin besteht.

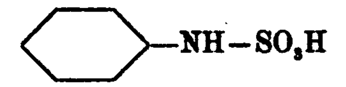
Es empfiehlt sich, keine zu große Menge (nicht über 50 g) der Substanz auf einmal zu destillieren, da sonst gegen Ende der Destillation

[1]) Ber. 24 (1891) 746.

unter Abscheidung kohliger Massen leicht eine nicht unbedeutende Zersetzung erfolgt.

Eigenschaften: Gelbe, bei 200° siedende Flüssigkeit, die einen aromatischen und zugleich stechenden Geruch besitzt. Spez. Gew. 1,2360 (bei 15°). Wird von Wasser und verdünnten Säuren nur langsam in Anilin und schweflige Säure gespalten, dagegen sehr rasch und lebhaft von wässerigen Alkalien.

Phenylsulfaminsäure,



Das Ammoniumsalz der Phenylsulfaminsäure erhält man nach Paal und Kretschmer [1]) in folgender Weise:

Man erhitzt 1 Teil feingepulverte Amidosulfonsäure mit 5—6 Teilen frisch destilliertem Anilin in einem Kölbchen zum Sieden. Die Säure löst sich allmählich zum größten Teil in der siedenden Flüssigkeit auf, wobei sich geringe Wasserabspaltung und schwacher Ammoniakgeruch bemerkbar macht. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung des Ammoniumsalzes und die Flüssigkeit wird zu einem Kristallbrei. Man unterbricht nun das Erhitzen und wäscht den erkalteten Kolbeninhalt zur Entfernung des unangegriffenen Anilins mit Äther aus.

Der kristallinische Rückstand wird zur Reinigung aus wenig Wasser unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert. Scheidet sich das Salz nicht farblos aus, was manchmal vorkommt (besonders wenn zu lange erhitzt wurde), so behandelt man seine wässerige Lösung in der Wärme mit Tierkohle.

Eigenschaften: Das Ammoniumsalz der Phenylsulfaminsäure kristallisiert in weißen Blättern, welche sich mäßig in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, gar nicht in Äther, Ligroin, Essigester und Benzol lösen.

Die freie Säure zerfällt beim Kochen mit Wasser in Anilin und Schwefelsäure.

Sulfanilid,

C_6H_5—NH—SO_2—NH—C_6H_5

Die Darstellung von Sulfanilid geschieht nach A. Wohl und F. Koch [2]) in folgender Weise:

110 ccm wasserfreies Anilin, mit 300 ccm natriumtrockenem

[1]) Ber. 27 (1894) 1244

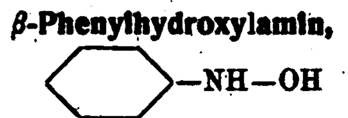
[2]) Ber. 43 (1910) 3295.

Äther[1]) gemischt, werden in einer Kältemischung gekühlt; dann werden langsam unter starkem Umschütteln 16,4 ccm Sulfurylchlorid in 75 ccm Äther zugetröpfelt. Nach Zugabe von ungefähr der Hälfte des Sulfurylchlorids ist die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines nicht kristallisierenden Körpers breiartig erstarrt. Der ausgeschiedene Körper schmilzt schon bei gelinder Erwärmung. Wahrscheinlich liegt hier nur eine bei niedriger Temperatur beständige Anlagerungsverbindung vor. Bei vorsichtigem weiterem Zusatz der Sulfurylchloridlösung und gutem Schütteln wird die Masse von selbst wieder flüssig. Man läßt zur Erhöhung der Ausbeute eine Nacht stehen und entfernt das noch vorhandene Anilin durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure; dann wird der Äther vollständig abgedampft, mit der zur Bildung des Mononatriumsalzes des Sulfanilids ausreichenden Menge Lauge versetzt und die Lösung (ca. 200 ccm) aufgekocht. Es bleibt ein rotes Öl ungelöst, das beim Erkalten kristallinisch erstarrt und bei 68° schmilzt; dasselbe ist Azobenzol. Nachdem hiervon abfiltriert ist, wird durch Ansäuern das ziemlich wenig gefärbte Sulfanilid gefällt; es wird aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute bis zu 29 g (60% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Substanz von unangenehm beißendem Geschmack. Schmp. 112°. Kristallisiert aus Wasser in prismatischen Nadeln, aus organischen Lösungsmitteln oft in derben Rhomboedern. Fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, zu ca. 0,6—0,8% löslich in kochendem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther und Ligroin; auch von Essigsäure und konz. Schwefelsäure wird Sulfanilid aufgenommen. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt beginnt Sulfanilid gegen 170° sich unter Blaufärbung zu zersetzen. In Alkalilauge ist es unter Bildung des Natriumsalzes löslich, Kohlensäure fällt die Verbindung wieder aus. Gegen Verseifung ist es sehr beständig.

β-Phenylhydroxylamin,



Man löst nach Lapworth und Pearson[2]) 276 g kristallisiertes Natriumsulfid in einer Stöpselflasche von 1 Liter Inhalt in 280 ccm Wasser, fügt unter Kühlung 105 ccm 10-n-Salzsäure (spez. Gew. 1,16) und dann 50 g Chlorcalcium hinzu. Dann leitet man so lange Schwefelwasserstoff ein, bis der weiße Niederschlag größtenteils gelöst ist, fügt

[1]) Bei Anwendung gewöhnlichen, wasserhaltigen Äthers fährt die Reaktion wahrscheinlich unter vorübergehendem Auftreten des durch Wasser leicht zersetzlichen Sulfaminsäurechlorides, so gut wie quantitativ zu dem Anilinsalz der Phenylsulfaminsäure.

[2]) Journ. Chem. Soc. 119 (1921) 765.

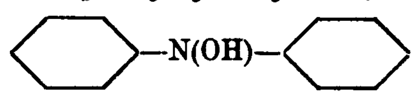
50 g Nitrobenzol hinzu, verdrängt die Luft durch Schwefelwasserstoff und schüttelt die gut verschlossene Flasche 2 Stunden auf der Maschine. Dabei darf die Temperatur von 30° nicht überschritten werden. Die Reaktion ist beendet, wenn die Lösung sich nicht mehr tiefer färbt, der Niederschlag sich zusammenballt und beim Stehen Phenylhydroxylamin in feinen Nädelchen auskristallisiert. Dann fügt man 60 g Ammoniumchlorid hinzu, verdrängt die Luft und schüttelt bis die Lösung klar wird und das Phenylhydroxylamin zusammenbackt. Man saugt es ab und wäscht es mit Eiswasser. Ist das Phenylhydroxylamin stark gefärbt, so wäscht man es nach kurzem Trocknen auf Ton mit Benzin, bis es farblos ist.

Ausbeute bei richtiger Ausführung der Methode: 60—70%.

Eigenschaften: Seideglänzende, lange, verfilzte Nadeln vom Schmp. 81—82°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Ligroins, in welchem die Verbindung sehr schwer löslich ist. Wasser nimmt das Phenylhydroxylamin, besonders beim Schütteln, schnell und reichlich auf (1 Teil Phenylhydroxylamin löst sich in 10 Teilen heißen, in 50 Teilen kalten Wassers) und scheidet es auf Zusatz von Kochsalz in seideglänzenden Nadeln wieder ab. Bei Luftzutritt, besonders beim Erwärmen, verändern sich die Lösungen bald, indem Azoxybenzol entsteht. Reines trockenes Phenylhydroxylamin hält sich dagegen in sorgfältig getrockneten Gläsern wochenlang völlig farblos.

Beim Arbeiten mit der Substanz ist einige Vorsicht geboten, da dieselbe, besonders als warme Lösung auf die Haut gebracht, böse Entzündungen hervorrufen kann. Da der Staub der trockenen Verbindung stark zum Niesen reizt und die Schleimhäute angreift, presse und pulvere man das Präparat nur unter einem Abzug.

Diphenylhydroxylamin,



Die Darstellung von Diphenylhydroxylamin gestaltet sich nach Wieland und Roseeu[1]) folgendermaßen:

9,2 g Magnesium werden durch 60 g Brombenzol, vermischt mit dem dreifachen Volumen trockenen Äthers, bei möglichst tiefer Temperatur[2]) zur Lösung gebracht. In die auf — 15° abgekühlte Lösung läßt man, stets intensiv kühlend, tropfenweise die gesättigte Ätherlösung von 18 g absolut trockenem Nitrosobenzol fließen. An der Einfallstelle ent-

[1]) Ber. **45** (1912) 496.

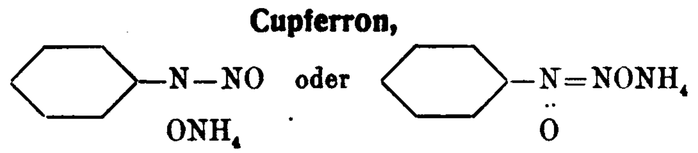
[2]) Um die Bildung von Biphenyl zurückzudrängen.

steht ein gelblichbrauner Niederschlag, der sich beim Schütteln alsbald löst. Man läßt nun das Reaktionsgemisch über Nacht gut verschlossen stehen und gießt dann die braunrot gefärbte Ätherlösung auf Eis, dessen Menge man so bemißt, daß mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd ein dicker Brei entsteht, auf dem sich, frei von Emulsionen, die orangegelbe Ätherlösung befindet. Letztere kann direkt abgegossen werden und wird über Chlorcalcium, gut verschlossen 3—4 Stunden in Eis stehend, getrocknet. Dann saugt man den Äther im Wasserbade von 20—25° möglichst rasch an der Pumpe im Vakuum ab; durch die Kapillare wird Wasserstoff eingeleitet. Dabei soll auch das aus einem Überschuß von Phenylmagnesiumbromid stets gebildete Benzol möglichst entfernt werden. Es hinterbleibt ein orangerotes Öl, das häufig direkt erstarrt, auf Zusatz von 100 ccm Gasolin aber stets bei richtig durchgeführter Operation das Diphenylhydroxylamin in schönen Nadeln abscheidet. Nach gründlichem Waschen mit Gasolin ist die Verbindung rein und nur noch schwach gelblich gefärbt. Ausbeute 12—14 g. Bei raschem Arbeiten läßt sich Diphenylhydroxylamin aus Gasolin umkristallisieren, wodurch man es in nahezu farblosen Kristallen erhält.

Eigenschaften: Farblose oder nahezu farblose Kristalle, die bei 60° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. In Wasser sehr wenig löslich; sehr leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Gasolin. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe.

Wegen ihrer Lichtempfindlichkeit muß die Verbindung in einem braunen Exsikkator aufbewahrt werden. Umkristallisierte Präparate zersetzen sich schon nach 2 Tagen, während das nahezu reine Rohprodukt sich etwa 8 Tage lang unverändert hält.

Cupferron,



Ammoniumsalz des N-Nitroso-β-phenylhydroxylamins

Die Darstellung von Cupferron kann mit sehr guter Ausbeute nach folgender Vorschrift von W. K. Slater[1]) erfolgen:

10 g rohen Phenylhydroxylamins werden in Äther gelöst; die Lösung trennt man durch Filtration von einem verbleibenden unlöslichen Rückstand. Nun sättigt man die Flüssigkeit mit trockenem Ammoniak und setzt sie unter Fortsetzung des Einleitens von Ammoniak der Einwirkung eines Stromes von gasförmigem Methylnitrit aus (s. unten). Nach wenigen

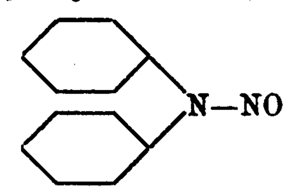
[1]) J. Am. Chem. Soc. 117 (1920) 587.

Minuten beginnen sich glänzende Blättchen auszuscheiden; nach etwa 20 Minuten ist die Umsetzung vollständig. Das ausgeschiedene Cupferron wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und dann getrocknet. Ausbeute: 12 g, d. i. 94% der theoretischen Ausbeute.

Den für diese Methode notwendigen Strom von Methylnitrit erzeugt man dadurch, daß man verdünnte Schwefelsäure (1 Teil H_2SO_4, 2 Teile Wasser) zutropfen läßt zu einer äquimolekularen Mischung von Methylalkohol und Natriumnitrit, die mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser versetzt ist. Diese Mischung wird auf einem Wasserbad erwärmt. Das entwickelte Gas läßt man, um Methylalkohol zurückzuhalten, zunächst durch einen Rückflußkühler streichen, weiterhin durch eine mit Glaswolle gefüllte U-Röhre und durch ein Chlorcalciumrohr. Erst so vorbehandelt wird es in das Reaktionsgemisch eingeleitet.

Eigenschaften: Cupferron kristallisiert aus heißem Alkohol in Form silberweißer Nädelchen, die, wenn rasch erhitzt, bei 163—164° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Dient dank seiner Fähigkeit der Bildung von Komplexsalzen zur analytischen quantitativen Trennung des Kupfers und Eisens von anderen Metallen.

Diphenylnitrosamin,



N-Nitrosodiphenylamin

Die Darstellung erfolgt nach einer Methode von E. Fischer, welche von H. Wieland und E. Schamberg[1]) in einigen Punkten verbessert wurde, in folgender Weise:

Eine auf + 5° C abgekühlte (vorsichtig unterkühlte) Lösung von 50 g Diphenylamin in 250 g Alkohol (96%) wird mit 35—40 ccm konz., gut gekühlter Salzsäure versetzt. Noch bevor sich das Diphenylaminchlorhydrat ausscheidet, wird unter Umschwenken eine Lösung von 25 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser in einer Portion zugegeben. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird hierauf abfiltriert.

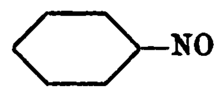
Zur vollständigen Reinigung des Rohproduktes genügt einmaliges Umkristallisieren aus heißem Ligroin (Sdp. 70—100°), worin die Verbindung in der Wärme außerordentlich leicht, in der Kälte sehr schwer löslich ist.

Eigenschaften: Blaßgelbe Tafeln vom Schmp. 66,5°. Schwer

[1]) Dissertation, München 1917.

löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol und Ligroin, sehr leicht in warmem Benzol. Geht durch Reduktion in Diphenylhydrazin über. Wird von kalter alkoholischer Salzsäure in das isomere p-Nitrosodiphenylamin verwandelt.

Nitrosobenzol,



Zur Darstellung von Nitrosobenzol reduziert man Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin und oxydiert letzteres, ohne es vorher zu isolieren, mittels Bichromat.

Man suspendiert[1]) 30 g Nitrobenzol in einer Lösung von 15 g Salmiak in 750 ccm Wasser, trägt unter fortwährendem Rühren bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur (zeitweise Kühlen mit Eiswasser!) allmählich 40 g Zinkstaub ein und filtriert, sobald die Flüssigkeit nicht mehr nach Nitrobenzol riecht. Das Filtrat — eine wässerige Lösung von Phenylhydroxylamin — kühlt man sogleich auf 0° ab; man gießt es dann in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 180 g konz. Schwefelsäure und 900 ccm Wasser und versetzt sofort mit einer eiskalten Lösung von 24 g Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser. Das Nitrosobenzol scheidet sich sehr rasch in kristallisierter Form fast ganz rein ab; durch Wasserdampfdestillation, darauffolgendes Abpressen auf Ton und kurzes Waschen mit Ligroin erhält man es vollkommen rein.

Eigenschaften: Farblose Kristalle, die bei 67,5—68° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit schmelzen. Mit grüner Farbe löslich in Alkohol, Äther, Ligroin usw. Die Substanz ist sehr flüchtig und besitzt stechenden Geruch.

p-Nitrosophenol,

NO — NOH

bzw.

OH — O

Chinonmonoxim

I. Aus Phenol und Natriumnitrat

Nach Bridge[2]) wird Nitrosophenol folgendermaßen dargestellt: Man löst 60 g Phenol, 27 g Ätznatron und 54 g Natriumnitrit in 1500 ccm

[1]) Beilstein, Handbuch der org. Chemie, II. Ergänzungsband, S. 44.

[2]) Ann. 277 (1893) 85.

Wasser und kühlt auf 7—8° ab. Dazu wird langsam, unter Kühlen und Umschütteln, eine Lösung von 150 g Schwefelsäure in 400 ccm Wasser gefügt. Nach 2 Stunden wird das ausgeschiedene Nitrosophenol abfiltriert mit Eiswasser gewaschen und durch Aufnehmen in Äther und Behandeln mit Tierkohle in der Kälte gereinigt. Beim Einengen der ätherischen Lösung scheidet sich das Nitrosophenol in schwach gelblichen Nadeln ab, die, schnell getrocknet, sich ohne Veränderung aufbewahren lassen. Ausbeute 75—80%. Absolut rein erhält man die Verbindung am besten durch Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol.

II. Aus Nitrosodimethylanilin[1])

Die bei der Spaltung von Nitrosodimethylanilin zwecks Gewinnung von Dimethylamin (s. S. 318) erhaltene Flüssigkeit wird nach dem Abdestillieren des Dimethylamins noch in heißem Zustand filtriert. Zu dem dunkelbraunen Filtrat gibt man auf je 1 Liter Flüssigkeit unter Umrühren 250 g Kochsalz und kühlt auf 0° ab. Hierbei erstarrt die Masse zu einem Kristallbrei von Nitrosophenolnatrium, welches fast vollständig in Form roter Kriställchen ausgesalzen wird. Man saugt die sehr voluminöse Kristallmasse auf einer Nutsche ab, löst sie in möglichst wenig kaltem Wasser auf, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und schüttelt sie sorgfältig mit Tierkohle. Die abfiltrierte, schön rotbraune Lösung wird nun unter Umrühren vorsichtig in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen. Man saugt den dabei entstandenen, gelblichgrünen Niederschlag ab und nimmt ihn mit Äther auf. Aus der intensiv und rein grün gefärbten Lösung kristallisiert beim Abdunsten des Äthers das Nitrosophenol in schwach bräunlich grünen, konzentrisch vereinigten großen Blättern.

Ausbeute 35—40% der Theorie.

Eigenschaften: Fast weißes Kristallpulver, oder (in kompaktem Zustand) schwach bräunlich grüne Blätter, die sich bei 125° zersetzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton mit grüner Farbe. Auch in Wasser ziemlich löslich; die Lösung färbt sich beim Kochen braun.

Chinondioxim,

$$HON=\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle=NOH$$

Zur Darstellung von Chinondioxim in kleinem Maßstab löst man 5 g Chinon in möglichst wenig kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und $2^1/_2$ ccm konz. Salzsäure. Nach 12stündigem Stehen scheidet sich eine reichliche Menge von Chinondioxim in feinen farblosen Nadeln ab.

[1]) Baeyer und Caro, Ber. 7 (1874) 964; ter Meer, Ber. 8 (1875) 623.

Ausgehend vom Chinonmonoxim (Nitrosophenol) läßt sich Chinondioxim auf folgende Weise nach Lobry de Bruyn [1]) erhalten: Man übergießt frisch bereitetes p-Nitrosophenol mit 50 Teilen Wasser, fügt 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Salzsäure hinzu und filtriert nach 6—8 Tagen ab. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak, löst ihn dann in konz. wässerigen Ammoniak und fällt das freie Dioxim durch Einleiten von Kohlensäure.

Eigenschaften: Kurze farblose Nadeln oder lange, feine, gelbe Nadeln, welch letztere beim Trocknen in ein farbloses Pulver zerfallen. Zersetzt sich gegen 240°. Fast unlöslich in Wasser.

p-Nitrosoanilin oder **Chinonimid-oxim,**

$H_2N—C_6H_4—NO$ **bzw.** $HN=C_6H_4=NOH$

Nach einer Vorschrift von O. Fischer und Hepp [2]), die von ersterem und Schäffer [3]) etwas verbessert wurde, verfährt man folgendermaßen:

1 Teil p-Nitrosophenol wird mit 5 Teilen Salmiak und 10 g trockenem essigsauren Ammon (von dessen guter Beschaffenheit die Ausbeute wesentlich abhängt) unter Zusatz von wenig Ammoniumkarbonat etwa $^3/_4$ Stunden lang auf einem stark siedenden Wasserbade digeriert. Das Ende der Reaktion erkennt man am besten, wenn man eine Probe der Schmelze auf Ton streicht; die Masse muß sich beim Erkalten mit einem schönen, stahlblau glänzenden Überzug bedecken und auch innen blauschwarze Farbe zeigen. In dünnen Schichten soll die Substanz dunkelgrün (mit einem Stich ins Braun) erscheinen. Man gießt die Schmelze in kaltes Wasser, löst den abgeschiedenen Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure, filtriert vom zurückbleibenden Harz ab und fällt das Nitrosoanilin durch Zusatz von Ammoniak. Durch Extraktion der Mutterlauge mit Äther läßt sich dann auch noch etwas Nitrosoanilin gewinnen, da die Verbindung in der ammoniakalischen Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist.

Zur Reinigung wird in heißem Benzol gelöst, mit wenig Tierkohle gekocht und filtriert; die hellgrüne Lösung scheidet nach dem Abdestillieren eines Teils des Benzols das Nitrosoanilin in prächtigen stahlblauen Nadeln ab.

Eigenschaften: Stahlblaue gekrümmte Nadeln vom Schmp. 173—174°.

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas. **18** (1894) 109.

[2]) Ber. **20** (1887) 2475.

[3]) Ann. **286** (1895) 151.

p-Nitrosodimethylanilin,

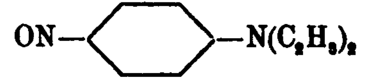


Man löst nach C. Wurster [1]) 200 g Dimethylanilin in 500 g konz. Salzsäure, die mit 1000 ccm Wasser verdünnt ist, und setzt unter guter Kühlung allmählich eine konz. Lösung von 80 g Natriumnitrit hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag von salzsaurem Nitrosodimethylanilin. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man das Reaktionsgemisch eine Stunde stehen. Dann saugt man das Produkt ab und wäscht es mit salzsäurehaltigem Alkohol aus. Man streicht es dann auf Tonteller und läßt es trocknen.

Zur Darstellung der freien Base wird das Chlorhydrat mit Wasser verrührt und mit der berechneten Menge Natronlauge in der Kälte umgesetzt. Die dabei entstandene Base wird abgesaugt, wieder auf Ton getrocknet und dann aus Benzol (unter Zusatz von Petroläther) umkristallisiert. Beim Arbeiten mit kleineren Mengen ist vorzuziehen, das Chlorhydrat in Wasser zu lösen, die Lösung mit Natriumkarbonatlösung zu versetzen und die Base mit Äther zu extrahieren.

Eigenschaften: Die Base kristallisiert aus Äther in großen grünen Blättern vom Schmp. 85°. Mit Säuren bildet sie gut kristallisierende, meist schwer lösliche Salze. Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich Dimethylanilin unter gleichzeitiger Bildung von Nitrosophenol.

p-Nitrosodiäthylanilin,



Einer von Kopp [2]) stammenden Methode gibt H. Erdmann [3]) folgende bewährte Ausführungsform:

500 g Diäthylanilin werden in $2^1/_2$ Liter roher Salzsäure unter Zusatz von 3 Liter Wasser aufgelöst. Die erkaltete Lösung wird mit 2 kg zerstoßenem Eis versetzt. In die auf 0° abgekühlte Flüssigkeit, welche noch reichlich Eis enthalten muß, läßt man eine Lösung von 285 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser in dünnem Strahl unter gutem Umrühren einlaufen. Nach völliger Zugabe des Nitrits scheidet sich das salzsaure Salz der Nitrosoverbindung allmählich in gelben Nadeln ab. Ohne Rücksicht auf Unvollständigkeit dieser Abscheidung versetzt man die eiskalte und durch weiteres Eintragen von Eis kalt gehaltene Lösung unter

[1]) Ber. 12 (1879) 523.
[2]) Ber. 8 (1875) 621.
[3]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

Umrühren mit etwa 3 Liter 20proz. Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion, wobei die Nitrosoverbindung als grüne, voluminöse Kristallmasse ausfällt.

Man kristallisiert die Base zur Reinigung aus Äther um oder führt sie durch die berechnete Menge Salzsäure (100 ccm konz. Säure entsprechen 170 g Nitrosodiäthylanilin) in das gut kristallisierende Chlorhydrat über, welches zur Reinigung mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen wird.

Eigenschaften: Grüne Prismen (aus Äther) vom Schmp. 84°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Das Chlorhydrat bildet gelbe Kristalle.

4-Nitrosoresorcin bzw. 2-Oxy-benzochinonoxim,

OH — OH — NO   bzw.   O — OH — NOH

Man löst nach Henrich[1]) 33 g Resorcin in 90 ccm absolutem Alkohol und versetzt mit einer Lösung von 24 g Ätzkali in möglichst wenig absolutem Alkohol. Diese Lösung wird in einer Kältemischung gut gekühlt und dann unter Umrühren mit 39 g vorher gekühltem Amylnitrit versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich alsbald dunkelrot und erstarrt nach 3—4stündigem Stehen im Eis vollständig zu einer Kristallmasse. Man saugt das so gebildete Kaliumsalz ab, wäscht es mit Alkohol und Äther und trocknet es.

Für die Abscheidung des freien Nitrosoresorcins ist gute Abkühlung ganz besonders wichtig. Man rührt 50 g des Kaliumsalzes mit Wasser zu einem dünnen Brei an, gibt reichlich Eisstücke hinzu und säuert mit einer Lösung von 25 g konz. Schwefelsäure in 75 g Wasser, in der ebenfalls Eisstücke schwimmen, vorsichtig an. Das Nitrosoresorcin muß sich als hellgelber Kristallbrei abscheiden, der sich gut filtrieren läßt.

Ausbeute fast quantitativ.

Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 112°; wird bei 148° ganz schwarz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kaltem Wasser, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Ber. 35 (1902) 4193.

2,4-Dinitrosoresorcin bzw. 2-Oxy-5-nitroso-benzochinonoxim,

Nach Fritz[1]) verfährt man folgendermaßen:

Man löst Resorcin (1 Mol.) in der 50fachen Menge Wasser, kühlt bis nahe auf 0° ab, setzt Essigsäure (2 Mol.) hinzu und dann eine wässerige Lösung von Kaliumnitrit (2 Mol.). Die Flüssigkeit färbt sich alsbald dunkel, und nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung des sauren Kaliumsalzes des Dinitrosoresorcins. Man läßt ca. $^1/_4$ Stunde stehen und gießt dann die ganze Masse in verdünnte Schwefelsäure (2 Mol.). Es scheidet sich freies Dinitrosoresorcin in gelblichen Flocken ab. Man läßt ca. 1 Stunde stehen, bringt die Substanz auf ein Filter und wäscht gut aus.

Man kristallisiert aus heißem Wasser oder besser aus heißem 50proz. Alkohol um. Die heiße Lösung färbt sich, namentlich beim Filtrieren, durch Oxydation an der Luft stark braun.

Ausbeute etwa 80% der Theorie.

Eigenschaften: Gelbliche Blättchen, welche 2 oder 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Verpufft beim Erhitzen lebhaft. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton; ganz unlöslich in Äther und Benzol.

α-Nitroso-β-naphthol,

Nach einer von Stenhouse und Groves[2]) stammenden, von Lagodzinski und Hardine[3]) verbesserten Arbeitsmethode wird folgendermaßen verfahren:

Man löst 50 g fein gepulvertes β-Naphthol unter schwachem Erwärmen in einer aus 14 g Natriumhydroxyd und 500 ccm Wasser her-

[1]) Ber. 8 (1875) 631.
[2]) Ann. 189 (1877) 153.
[3]) Ber. 27 (1894) 3076.

gestellten Natronlauge. Die Lösung wird dann mit 1/2 Liter Wasser verdünnt und mit 25 g Natriumnitrit versetzt. Man kühlt mittels einer Kältemischung auf 0° ab, setzt etwas zerstoßenes Eis zu und läßt unter gutem Rühren allmählich 700 ccm 10proz. Schwefelsäure zufließen, wobei man durch gelegentlichen Zusatz von Eis dafür sorgt, daß die Temperatur möglichst nahe bei 0° bleibt.

Das Nitrosonaphthol scheidet sich bald in Form eines hellen, grünlichgelben Niederschlages aus. Es wird nach 2—3stündigem Stehen in der Kälte abgesaugt und so lange ausgewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit fast neutral reagiert. Nach dem Trocknen auf Ton läßt sich das Nitrosonaphtol aus Benzol unter Zusatz von Ligroin umkristallisieren.

Eigenschaften: Dünne Blättchen oder kurze, dicke, braune Prismen vom Schmp. 112°. Wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. 1 Teil ist löslich in 42 Teilen Alkohol bei 13°; sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

β-Nitroso-α-naphthol,

OH —NO bzw. O =NOH

Nach Ilinsky und Henriques[1]) verfährt man folgendermaßen:

100 g α-Naphthol und 100 g wasserfreies Chlorzink werden in 600 ccm Alkohol gelöst; darauf wird die Lösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Zu der siedenden Lösung gibt man durch einen Tropftrichter eine konzentrierte wässerige Lösung von 50 g Natriumnitrit und erhält das Ganze noch 2—3 Stunden in lebhaftem Sieden.

Nun läßt man erkalten und überläßt das Reaktionsprodukt längere Zeit sich selbst. Hierbei scheidet sich das rote Zinksalz des β-Nitroso-α-naphthols aus. Es ist durch und durch mit feinen gelblichen Nadeln des freien 4-Nitroso-1-naphthols durchsetzt. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Alkohol nach und suspendiert den Rückstand in Wasser. Durch Zusatz von Salzsäure scheidet man nun aus dem Zinksalz des β-Nitroso-α-naphthols die freie Nitrosoverbindung ab, saugt nochmals ab und wäscht den Rückstand gut mit kaltem Wasser aus. Zur Trennung der beiden isomeren Nitrosoverbindungen behandelt man das

[1]) Ber. 18 (1885) 706.

Gemisch mit einer Lösung von 30 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Alkohol. Hierbei bleibt das Kaliumsalz- der 4-Nitrosoverbindung in Lösung. Nach einiger Zeit filtriert man ab, wäscht das β-Nitrosonaphtholkalium sorgfältig mit kaltem Alkohol aus, löst es in heißem Wasser und fällt das freie β-Nitroso-α-naphthol durch Zusatz von Salzsäure aus.

Ausbeute: 100 g α-Naphthol geben 50 g β-Nitroso-α-naphthol. Die alkoholischen Filtrate dienen zur Gewinnung von 4-Nitroso-1-naphthol (s. dort).

Eigenschaften: Gelbe oder gelbgrüne Nadeln, welche bei 162—164° unter Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem; leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Ligroin.

4-Nitroso-1-naphthol,

OH O

bzw.

NO NOH

1,4-Naphthochinonoxim

Das bei der Darstellung von β-Nitroso-α-naphthol (s. dort) in annähernd gleicher Menge gebildete 4-Nitroso-1-naphthol ist schwerer rein zu erhalten als das stärker saure Isomere. Es findet sich zum Teil in der alkoholischen, zum Teil in der alkalisch alkoholischen Mutterlauge des β-Nitroso-α-naphthols.

Man versetzt nach Ilinski und Henriques[1]) das alkoholische Filtrat, welches man beim Isolieren des mit freiem 4-Nitroso-1-naphthol durchsetzten Zinksalzes des β-Nitroso-α-naphthols erhält, mit dem 3 bis 4fachen Volumen Wasser. Hierbei fällt sogleich 4-Nitroso-1-naphthol aus, während unverändert vorhandenes α-Naphthol erst allmählich auskristallisiert. Durch schnelles Absaugen und Auswaschen mit Wasser werden beide getrennt.

Das bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gewonnene Filtrat, welches aus einer Lösung des Kaliumsalzes des 4-Nitroso-1-naphthols besteht, wird mit dem 4—5fachen Volumen Wasser versetzt, worauf man aus der Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure das 4-Nitroso-1-naphthol ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen (mit kaltem Wasser) wird es mit der zuerst erhaltenen Portion (s. oben) vereinigt und getrocknet.

[1]) Ber. 18 (1885) 706.

Von färbenden Verunreinigungen und von etwaigen Spuren von Naphthol kann man das Produkt durch Waschen mit Benzol befreien. Die Reinigung kann auch durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol geschehen.

Ausbeute: Aus 100 g α-Naphthol etwa 40 g 4-Nitroso-1-naphthol.

Eigenschaften: Schöne, rauchgelbe bronzeglänzende Schuppen, welche in vollkommen reinem Zustand bei 193—194° schmelzen. Kristallisiert aus ätherisch alkoholischer Lösung in feinen, federartigen Büscheln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, wenig in heißem Benzol.

α-Nitroso-β-naphthylamin,

NO —NH₂ bzw. NOH =NH

Nach Ilinski[1]) werden 25 g α-Nitroso-β-naphthol in einer mit geeignetem Verschluß versehenen Druckflasche mit 10proz. wässerigem Ammoniak im Wasserbade 20—30 Minuten auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten ist der Inhalt der Flasche zu einem Brei grüner Nadeln erstarrt. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mit verdünntem Ammoniak nach und bringt das Produkt auf Ton. Das Rohprodukt wird zwecks Reinigung in kalter verdünnter Salzsäure rasch gelöst, die Lösung schnell filtriert und das Filtrat mit Ammoniak unter Kühlung gefällt. Die in voluminösen, kristallinischen, grünen Flocken ausgeschiedene Base wäscht man mit Wasser gut aus. Sie kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Grüne Nadeln vom Schmp. 150—152°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (ausgenommen Ligroin).

β-Nitroso-α-naphthylamin,

NH₂ —NO bzw. NH =NOH

Harden[2]) empfiehlt folgende Methode:

Man erhitzt ein fein verteiltes Gemisch von 10 g β-Nitroso-α-naph-

[1]) Ber. 19 (1886) 343. — [2]) Ann. 255 (1889) 151.

thol, 20 g Salmiak und 50 g essigsaurem Ammonium ½ Stunde lang auf dem Wasserbade. Während dieser Zeit muß die Schmelze gut umgerührt werden und durch häufigen Zusatz von kleinen Mengen kohlensauren Ammons (im ganzen werden ungefähr 20 g gebraucht) immer stark alkalisch gehalten werden.

Die zuerst dunkelrote Masse wird nach und nach dunkler und nimmt schließlich einen kantharidengrünen Glanz an. Man läßt sie erkalten, behandelt die feste Masse mit kaltem Wasser, filtriert und wäscht gut mit Wasser aus.

Das rötlichbraune, feinkörnige Produkt, welches einen deutlichen grünen Glanz besitzt, wird dann aus ungefähr 250 ccm kochendem Benzol umkristallisiert. Die von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltrierte Mutterlauge liefert nach ihrem Einengen noch ein zweites Kristallisat.

Ausbeute: 80% des angewandten Nitrosonaphthols.

E i g e n s c h a f t e n : Kleine kantharidenglänzende Prismen (aus Benzol), die sich zu einem rotbraunen Pulver zerreiben lassen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem Wasser und in Ligroin, ziemlich leicht in Äther und Chloroform (mit gelber Farbe), noch leichter in heißem Benzol und Alkohol (mit rotbrauner Farbe).

Benzaldoxim,

I. *α*-Verbindung

$$\begin{array}{l} \quad\ \ HC-C_6H_5 \\ \quad\ \ \ \ \| \\ HO-N \end{array}$$

Man fügt nach B e c k m a n n[1]) zu Benzaldehyd konzentrierte (20 bis 25proz.) Natronlauge in reichlichem Überschuß und dann unter Umschütteln portionsweise die berechnete Menge Hydroxylaminchlorhydrat. Unter freiwilligem Erwärmen erfolgt sofort Umsetzung. Sobald die Ölschicht und der Benzaldehydgeruch verschwunden sind, läßt man erkalten, löst etwa auskristallisierte Natriumverbindung durch Zusatz von etwas Wasser, schüttelt einige Male mit wenig Äther aus und fällt das Oxim aus der wässerigen Lösung durch Einleiten von Kohlendioxyd. Die Anwendung von konz. Natronlauge ist deshalb angezeigt, weil der Äther aus schwächer alkalischer Lösung auch das Oxim extrahiert.

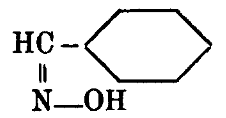
Um die Verbindung ganz rein von der *β*-Form zu erhalten, trägt man das so bereitete Benzaldoxim in eine ziemlich gesättigte alkoholische Lösung von Natriumäthylat ein. Es wird dann nur das Natriumsalz der *α*-Verbindung gefällt. Der entstandene voluminöse Niederschlag

[1]) Ber. **23** (1890) 1684.

kann durch Absaugen und Auswaschen mit einer Lösung von Natriumalkoholat von der etwa vorhandenen, gelöst bleibenden *β*-Verbindung getrennt werden. Behandlung mit Wasser und Kohlensäure macht aus der Natriumverbindung das Oxim wieder frei.

Eigenschaften: Ganz reines *α*-Derivat stellt nach Beckmann ein völlig farbloses dickliches Öl dar, das nach dem Erstarren bei 35° schmilzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Kalilauge, Alkohol und Äther.

II. *β*-Verbindung



Man leitet nach Beckmann[1]) trockenen Chlorwasserstoff unter Umschütteln in eine ätherische Lösung der *α*-Verbindung, saugt den entstandenen Kristallbrei ab, wäscht mit Äther nach, trägt die Substanz darauf in Äther ein, welcher im Scheidetrichter über konz. Sodalösung geschichtet ist, und bewirkt sofort die Zersetzung durch Umschütteln. Diese Operationen sind ohne Unterbrechung hintereinander auszuführen. Bei nicht zu langsamem Abdunsten des Äthers in der Kälte hinterbleibt das *β*-Oxim in nahezu theoretischer Ausbeute.

Freies festes *β*-Benzaldoxim wird manchmal von einem Tag zum anderen in öliges Oxim zurückverwandelt. Diese Unbeständigkeit beruht auf dem Anhaften letzter Spuren fremder Substanzen, welche sich durch Verreiben und Waschen mit Benzol, worin das *β*-Oxim im Gegensatz zur *α*-Verbindung schwer löslich ist, entfernen lassen. Derartig gereinigte Produkte sind haltbar.

Eigenschaften: Dünne, glänzende Nadeln, welche — rasch erhitzt — bei 128—130° schmelzen. Schwer löslich in Benzol. Geht bei längerem Erhitzen wieder in die *α*-Verbindung über; der Übergang erfolgt viel rascher beim Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure.

o-Chlorbenzaldoxim,

—CH=NOH

Cl

Nach Erdmann und Schwechten[2]) verfährt man folgendermaßen:

[1]) Ber. 23 (1890) 1685.

[2]) Ann. 260 (1890) 56.

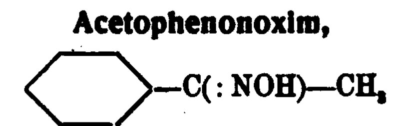
20 g o-Chlorbenzaldehyd werden mit einer Lösung von 15,2 g Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm Wasser unter Zusatz von 160 ccm 10proz. Sodalösung im verschlossenen Kölbchen digeriert. Die Reaktion verläuft unter geringem Steigen der Temperatur schon in der Kälte vollständig; der ölige Aldehyd ist nach $^1/_2$ Stunde gänzlich verschwunden, und es hat sich ein Haufwerk feiner weißer Kristalle abgeschieden, die man aus Alkohol umkristallisiert.

Um aus dem freien Oxim das Chlorhydrat darzustellen, löst man 10 g des Oxims in 100 ccm absolutem Äther und leitet trockenen Chlorwasserstoff ein. Es scheidet sich im Laufe einer Stunde allmählich das Oxim als Chlorhydrat in großen, fest an den Gefäßwandungen sitzenden Kristallen ab. Das schwere, grobe Kristallpulver läßt sich durch Dekantieren mit wenig Äther auswaschen; in viel Äther ist es löslich.

Eigenschaften: *a*-Chlorbenzaldoxim bildet (bei langsamer Kristallisation) derbe, stark lichtbrechende Prismen, die bei 75—76° schmelzen.

Das Chlorhydrat bildet ein schweres Kristallpulver, das mit überschüssiger kalter Sodalösung das freie Oxim zurückbildet.

Acetophenonoxim,



Man löst nach Janny[1]) 3 g Acetophenon in Alkohol und setzt die wässerige Lösung der berechneten Menge von Hydroxylamin (erhalten durch Vermischen von Hydroxylaminchlorhydratlösung mit Sodalösung in geringem Überschuß) hinzu. Nach 24 Stunden destilliert man den Alkohol ab. Beim Erkalten scheidet sich dann aus der wässerigen Flüssigkeit das Oxim als Öl ab. Man äthert aus, trocknet die ätherische Lösung und dampft sie ein. Bei längerem Stehen erstarrt das hinterbleibende Öl zu schönen Kristallen. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten aus heißem Wasser umkristallisiert. Beim Erkalten trübt sich die Lösung anfangs milchig, nach etwa einer Stunde aber entstehen farblose seidenglänzende Nädelchen. Dabei ist zu beachten, daß man nicht zu lange mit Wasser kocht, da die Substanz mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist.

Eigenschaften: Seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 59°, die in ganz reinem Zustand geruchlos sind, nach einiger Zeit infolge geringer Zersetzung aber den Geruch von Acetophenon annehmen. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol und Ligroin.

[1]) Ber. 15 (1882) 2781.

Nitrosoacetophenon,

C_6H_5—CO—C=NOH
H

Benzoylformoxim

Nitroacetophenon läßt sich nach der folgenden Vorschrift von Claisen [1]) darstellen:

Man löst am Rückflußkühler in einem starkwandigen Literkolben 23 g metallisches Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol, kühlt dann den Kolben gut in einer Kältemischung ab, fügt 120 g Amylnitrit zu und läßt aus einem mit lose schließendem Kork aufgesetzten Tropftrichter 120 g Acetophenon in dünnem Strahle einfließen. Man verschließt nun den Kolben luftdicht und läßt 2 Tage stehen, worauf man das reichlich ausgeschiedene rotbraune Natriumsalz absaugt und mit Äther auswäscht. Das an der Luft getrocknete Salz löst man in Eiswasser; dann gibt man 40 ccm Eisessig zu, saugt den gelblich weißen Niederschlag ab und kristallisiert ihn zur Entfernung von etwas beigemengter Benzoesäure, aus wenig heißem Chloroform oder Essigester um.

Ausbeute an Natriumsalz 120 g. Ausbeute an freiem Nitrosoketon 75 g.

Eigenschaften: Farblose oder schwach gelb gefärbte prismatische Kristalle, die bei 126—128° unscharf schmelzen. Bei 155° zersetzt sich die Verbindung unter Gelbfärbung und Gasentwicklung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in wässerigen Alkalien. Das Natriumsalz ist in trockenem Zustand leicht zersetzlich. Berührt man es an einer Stelle mit einem heißen Gegenstand, so verpufft es durch die ganze Masse hindurch unter Verbreitung intensiven Blausäuregeruches; ebenso beim Auftropfen einer Spur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Brom.

Benzophenonoxim,

C_6H_5—C—C_6H_5
‖
NOH

Man erhitzt nach Beckmann [2]) 30 g Benzophenon, gelöst in 150 g Alkohol (90proz.), mit 20 g Hydroxylaminchlorhydrat und wenig Salzsäure 6 Stunden im Wasserbade am Rückflußkühler. Dann destilliert man den Alkohol ab und kristallisiert das hinterbleibende, kristallinisch erstarrende Öl aus alkoholhaltigem heißen Wasser um.

---

[1]) Ber. 20 (1887) 656, 2194.

[2]) Ber. 19 (1886) 989.

E i g e n s c h a f t e n: Feine seideglänzende Nadeln vom Schmp. 139,5—140°. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton; weniger leicht in Benzol, Chloroform und Ligroïn, sehr wenig in kaltem Wasser. Löslich in wässerigen Alkalien.

Acetonoximbenzyläther,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C{=}NO{-}CH_2\cdot C_6H_5$$

Nach J a n n y [1]) versetzt man Acetonoxim (1 Mol.) mit einer alkoholischen Lösung von Natrium (1 Atom) und etwas weniger als einem Molekül Benzylchlorid. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt bald Abscheidung von Chlornatrium ein, und durch einige Stunden langes Digerieren wird die Umsetzung vollendet. Die Reaktion ist beendet, wenn eine kleine Probe der alkoholischen Lösung beim Versetzen mit Wasser ein chlorfreies Öl abscheidet. Dann wird durch Versetzen mit Wasser das abgeschiedene Salz in Lösung gebracht und zugleich ein bräunlich gefärbtes Öl abgeschieden, das mit Äther extrahiert und mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. So erhält man eine trübe Flüssigkeit, in der die Öltröpfchen außerordentlich lange suspendiert bleiben. Am besten wird deshalb das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und der Äther verdunstet. Der Rückstand bildet ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Öl.

E i g e n s c h a f t e n: Farbloses Öl von angenehmem Geruch. Siedet bei 190° unter weitgehender Zersetzung; auch im Vakuum nicht unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

Benzhydroxamsäure bzw. Benzhydroximsäure,

$$C_6H_5{-}C\begin{matrix}\leqslant O \\ \diagdown NHOH\end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad C_6H_5{-}C\begin{matrix}\leqslant OH \\ \diagdown NOH\end{matrix}$$

J e a n r e n a u d [2]) empfiehlt folgende Methode der Darstellung von Benzhydroxamsäure:

Zur alkoholischen Lösung von 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat setzt man zuerst 1 Mol. Natriumalkoholat, also nur soviel als nötig ist, um die Salzsäure zu binden, filtriert das ausgeschiedene Chlornatrium ab und fügt zum Filtrat 1 Mol. Benzoesäureäthylester und hierauf erst wieder ein zweites Molekül Natriumäthylat. Es scheidet sich dann ein Gemisch von zwei verschiedenen Natriumverbindungen aus, von denen die eine gelatinös, die andere kristallinisch ist. Letztere stellt das

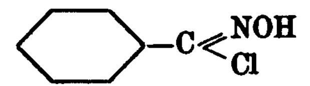
[1]) Ber. 16 (1883) 174.

[2]) Ber. 22 (1889) 1272.

Natriumsalz der Benzhydroximsäure dar; sie bleibt beim Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol so gut wie vollständig zurück und liefert, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Salzsäure die fast reine Benzhydroxamsäure in Form weißer Blättchen, die nur einen leichten Stich ins Rote besitzen. Die Säure wird durch Umkristallisieren aus Alkohol rein und vollständig weiß.

Eigenschaften: Rhombische Plättchen oder Tafeln, die bei 129—131° schmelzen; bei höherer Temperatur tritt plötzlich stürmische Zersetzung ein. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, sehr leicht in Alkohol. Wenig löslich in absolutem Äther, unlöslich in Benzol. Die Säure und ihre Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelroten Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiver, dunkelkirschroter Farbe auflöst (charakteristische Reaktion). Beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zerfällt die Säure leicht hydrolytisch in Benzoesäure und Hydroxylamin.

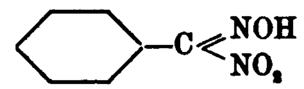
Benzhydroximsäurechlorid,



Nach Werner und Buß [1]) wird in die gut gekühlte Lösung von Benzaldoxim in Chloroform so lange ein salzsäurefreier trockener Chlorstrom eingeleitet, bis die zum Beginn auftretende grüne Färbung einer rein gelben gewichen ist und starke Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten ist. Das Chloroform wird im Vakuumexsikkator abgedunstet; nach 2 Tagen kristallisiert das Benzhydroximsäurechlorid aus; schneller gelingt die Kristallisation durch Einstellen in ein Kältegemisch.

Eigenschaften: Derbe Prismen vom Schmp. 48°. Unterliegt beim Aufbewahren ziemlich rasch einer Polymerisations- und Zersetzungsreaktion.

Benznitrolsäure,



Wieland und Semper [2]) geben für die Darstellung von Benznitrolsäure folgende Vorschrift:

3 g reines, doppelt destilliertes Phenylnitromethan (vom Sdp. 125° bei 18 mm) werden unter Kühlung durch Schütteln in 8 ccm 20proz. Kalilauge gelöst. Man nimmt jede Spur von Verunreinigung durch zwei-

[1]) Ber. 27 (1894) 2197.
[2]) Ber. 39 (1906) 2522.

maliges Ausschütteln mit Äther weg, versetzt dann mit einer Lösung von 3,4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser und gibt dazu unter Kühlung auf —15° tropfenweise 45 ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung (= 3,2 g). Dann macht man durch vorsichtigen Zusatz von 20 ccm eiskalter 10proz. Kalilauge wieder alkalisch und läßt wieder die gleiche Menge Oxalsäurelösung zutropfen. Die saure Flüssigkeit wird dreimal ausgeäthert; die Ätherauszüge werden durch dreimaliges Waschen mit Wasser von gelösten Stickoxyden befreit. Nun extrahiert man die ätherische Lösung mit einer gekühlten 2proz. Ammoniaklösung, die man in Portionen von je 5 ccm zufügt. Die ersten Auszüge, die ungefärbt sind, gießt man weg und beginnt mit der Isolierung der Nitrolsäure erst von dem Moment an, wo die Ammoniaklösung orange gefärbt bleibt. Nach zwanzigmal wiederholtem, kräftigem Ausschütteln mit je 5 ccm des verdünnten Ammoniaks äthert man die vereinigten, stets im Kältegemisch gehaltenen Auszüge 2—3mal mit frischem Äther aus, wobei sich gewöhnlich an einer schwachen Trübung die beginnende Zersetzung bemerkbar macht, überschichtet die hinterbleibende wäßrige Lösung mit Äther und setzt dann durch Zusatz von Oxalsäure die Benznitrolsäure in Freiheit. Durch dreimaliges Ausäthern erhält man so die schwach gelblich gefärbte Lösung der Säure, die vor dem Trocknen noch zweimal mit Eiswasser gewaschen wird. Man läßt hierauf 2 Stunden über Chlorcalcium stehen und saugt dann den Äther im Wasserbade, ohne zu erwärmen, an der Luftpumpe ab.

Man erhält so bei raschem Arbeiten unter stetiger energischer Kühlung die Benznitrolsäure sofort in reiner kristallisierter Form. Man streicht die Substanz auf Ton und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure und Stangenkali. Ausbeute etwa 50% vom angewandten Phenylnitromethan.

Eigenschaften: Schöne farblose Nadeln vom Schmp. 57—58°; wenige Grade höher beginnt die Zersetzung, die bei weiterem Erwärmen heftig wird. Läßt sich aus lauwarmem Wasser und aus niedrig siedendem Petroläther umkristallisieren. In allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung leicht löslich.

o-Chinon,

=O

=O

Nach einer Methode von Willstätter[1]) läßt sich Brenzcatechin mittels Silberoxyd zu o-Chinon oxydieren.

[1]) Ber. **37** (1904) 4744; **41** (1908) 2580.

Von größter Wichtigkeit ist dabei, daß das zur Verwendung kommende Silberoxyd richtig vorbereitet ist. Man fällt Silberoxyd aus Silbernitratlösung mittels Alkalilauge aus, dekantiert es 12mal mit Wasser und je 6mal mit Aceton und mit wasserfreiem Äther, und verwendet das vor Feuchtigkeit sorgfältig verwahrte Produkt direkt in Suspension, ohne es vorher zu isolieren.

Man löst, nachdem man etwa 10 g Silberoxyd in der angegebenen Weise bereitet hat, 2 g Brenzcatechin in 150 ccm absolutem Äther, setzt ca. 8 g geglühtes Natriumsulfat (zum Aufnehmen des durch die Reaktion gebildeten Wassers) und das Silberoxyd hinzu und schüttelt die Flüssigkeit 5—6 Minuten lang in der Maschine. Dann filtriert man rasch ab, versetzt mit Petroläther und kühlt die Flüssigkeit. Das o-Chinon scheidet sich dann in prächtigen Kristallen ab.

Mißlingt der Versuch, so trägt in der Regel eine unrichtige Vorbereitung des Silberoxydes daran die Schuld. Die Chinonlösung erscheint bei einem gut gelungenen Oxydationsversuch bei großer Schichtdicke hellrot bis rot im durchfallenden Licht, schön grün im auffallenden. Reagenzglasproben sind in der Durchsicht hellgrün bis grasgrün, im auffallenden Licht rot.

Arbeitet man sehr rasch und mit kleinen Mengen, so scheidet sich das Oxydationsprodukt zunächst in Form vollkommen farbloser Kristalle aus (nach Willstätter als Superoxyd), die aber sehr bald in die rote Modifikation übergehen.

Eigenschaften: Prächtige rote Kristalle, die in kaltem Benzol und Äther schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich sind; sie lösen sich auch leicht in Chloroform, sehr leicht in Aceton; in Petroläther sind sie unlöslich. Von Wasser wird die Verbindung rasch zersetzt. Auch sonst besitzen die Kristalle geringe Haltbarkeit; schon im Laufe eines Tages beginnen sie sich zu zersetzen, indem sie entweder verblassen oder sich in schwarzbraune Produkte umwandeln. Scharfen Schmelzpunkt zeigen die Kristalle des o-Chinons nicht; sie beginnen sich bei 60—70° unter Dunkelfärbung zu zersetzen.

p-Chinon,

O=⟨ ⟩=O

p-Benzochinon

Für die Darstellung von p-Chinon gibt H. Erdmann[1]) folgende Vorschrift:

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

In einem Rundkolben von ca. 4 Liter Inhalt werden 60 ccm Anilin in einem Gemisch von 1800 ccm Wasser und 270 ccm konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird durch Eiswasser auf 10—12° abgekühlt und dann während $1^1/_2$ Stunden bei gleicher Temperatur mit 60 g feinst gepulvertem Kaliumdichromat in Portionen von je 1 g unter stetem Umschütteln versetzt. Man läßt nun über Nacht stehen und trägt dann erst weiter etwa 120 g Kaliumdichromat in derselben Art wie zuvor in die Lösung ein, bis die blauschwarze Farbe in Braun umgeschlagen ist. Die Lösung wird hierauf 5mal mit je 1 Liter Äther im Scheidetrichter vorsichtig digeriert.

Ein starkes Schütteln ist dabei zu vermeiden, da die in der Flüssigkeit suspendierten festen Körper leicht zur Bildung einer Emulsion Veranlassung geben, aus welcher sich die Ätherschicht nur sehr unvollständig abscheiden läßt. Ist letzteres eingetreten, so setzt man dem Äther einige Kubikzentimeter Alkohol zu, wodurch die festen Partikelchen schneller zum Absitzen gelangen. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Verdunsten des Äthers das Chinon als gelbbraun gefärbte Kristallmasse.

Die Ausbeute an rohem Chinon beträgt ca. 60 g.

Zur weiteren Reinigung bringt man das Chinon trocken in einen Kolben und leitet dann einen kräftigen Wasserdampfstrom darüber. Derselbe nimmt das Chinon sehr rasch mit; es scheidet sich im Kühler und in der Vorlage in hellgelben Kristallen wieder aus. Bei dieser Art der Destillation wird nur wenig Chinon verloren.

60 g Rohprodukt liefern etwa 51 g reines Präparat.

Eigenschaften: Goldgelbe Prismen vom Schmp. 116°, die sublimierbar sind und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Toluchinon,

O= =O

CH_3

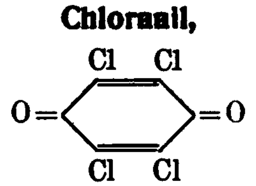
Nach H. Erdmann[1]) werden 40 g o-Toluidin in 1 Liter Wasser mit einer Mischung von 87 ccm konz. Schwefelsäure und 160 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird abgekühlt und im Porzellantopf gut umgerührt. Dann werden 40 g sehr fein gepulvertes Kaliumbichromat in sehr kleinen Portionen im Laufe von 1—2 Stunden eingetragen, wobei

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

die Temperatur durch Einwerfen von Eisstücken unter 15° zu halten ist. Ist alles eingetragen, so rührt man noch 1 Stunde und läßt über Nacht stehen. Dann werden unter Umrühren weitere 66 g Dichromat eingetragen. Die erhaltene Flüssigkeitsmenge, die übrigens stets gut zugedeckt zu halten ist, wird wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleiben 28 g dunkel gefärbtes, aber fast reines Chinon, welches durch vorsichtige Sublimation gereinigt werden kann; doch ist das Sublimieren infolge teilweiser Zersetzung mit Verlust verknüpft.

Eigenschaften: Schöne goldgelbe, sehr flüchtige Blättchen vom Schmp. 67°. Riecht durchdringend chlorartig.

Chloranil,



Tetrachlor-p-chinon

I. Aus Phenol

Man übergießt nach R. Kempf und H. Moehrke[1]) unter Kühlen 10 g Phenol mit einem Gemisch von 100 ccm konz. Salpetersäure (65proz.) und 300 ccm rauchender Salzsäure (37,2% HCl) und erhitzt das Ganze nach dem Aufhören der freiwillig einsetzenden heftigen Reaktion im offenen Rundkolben wenn möglich in direktem Sonnenlicht auf dem Wasserbade. Das zunächst auftretende dunkle Öl und Harz verschwindet allmählich, und nach mehrstündigem Erhitzen beginnt die Ausscheidung des Chloranils. Nach etwa 24stündigem Erhitzen hat sich das zuerst noch harzige und rotgefärbte Chloranil in hell orangefarbenen, schweren Kristallblättern am Boden des Gefäßes abgesetzt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtriert man das Chloranil ab, wäscht es mit Wasser und dann mit Alkohol so lange aus, als dieser noch rot gefärbt abläuft, und trocknet im Dampfschrank.

Ausbeute 6,6 g.

II. Aus p-Phenylendiamin

Nach R. L. Datta[2]) läßt sich reines Chloranil leicht auf folgendem Weg aus p-Phenylendiamin erhalten: zu 100 ccm Königswasser (aus 2 Teilen Salpetersäure und 3 Teilen Salzsäure) fügt man 15 g p-Phenylendiamin-chlorhydrat und läßt dann das Gemisch unter ge-

[1]) Ber. 47 (1914) 2620.

[2]) J. Am. Chem. Soc. 36 (1914) 1013.

legentlichem Erwärmen auf dem Wasserbad reagieren. Allmählich geht die Farbe der Substanz in Hellgelb über. Gegen Ende des Vorgangs läßt man das Gemisch beständig auf dem Wasserbad, bis die Flüssigkeit nicht mehr raucht. Das gebildete Chloranil wird dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es besteht aus ganz reinem Chloranil. das sich ohne zu schmelzen sublimieren läßt. Ausbeute: 10 g Chloranil.

Eigenschaften: Hell orangefarbene (goldglänzende) Blättchen. Schmp. 285—286° (unkorr.).

Chloranilsäure,

Cl OH

O= =O

OH Cl

3,6-Dichlor-2,5-dioxychinon

Zur Darstellung von Chloranilsäure befeuchtet man nach Gräbe[1]) 10 g Chloranil gut mit Alkohol und trägt es in eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 9 g Natriumhydroxyd in 200—300 ccm Wasser ein. Die Lösung überläßt man sich selbst und fügt nach 1—2 Stunden 20 g Kochsalz hinzu. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Kristalle von chloranilsaurem Natrium wäscht man mit 10proz. Kochsalzlösung, bis das Filtrat fast farblos abläuft.

Zur Darstellung der freien Chloranilsäure löst man das so erhaltene Natriumsalz in 100 Teilen siedenden Wassers und versetzt mit 10 Teilen Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich die Chloranilsäure vollständig in ganz reiner Form aus.

Eigenschaften: Hellrote glänzende Blättchen, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten, welches bei 115° entweicht. Schmilzt in geschlossenem Röhrchen bei 283—284°; bei höherer Temperatur sublimiert ein Teil unzersetzt. 100 Teile Wasser lösen bei 13,5° 0,19 Teile, bei 99° 1,4 Teile wasserfreier Säure. Die Lösung ist violettrot; durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Chloranilsäure aus der Lösung gefällt.

---

[1]) Ann. **263** (1891) 25.

Nitranilsäure,

$$O=C_6(NO_2)(OH)(OH)(NO_2)=O$$

Dinitrodioxychinon

Nach einem Verfahren von Nietzki und Benckiser[1]), welches Henle[2]) etwas modifiziert hat, läßt sich Nitranilsäure in folgender Weise erhalten: In einem emaillierten Blechgefäß wird unter beständigem Rühren mit der Turbine 1 Teil Diacetylhydrochinon (s. dort) unter Einhaltung einer Temperatur von etwa + 10° in 6 Teile rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48—1,50 eingetragen. Man kühlt das Gemisch dann auf etwa — 8° ab und fügt vorsichtig 6 Teile gleichfalls auf — 8° gekühlte konzentrierte Schwefelsäure zu. Der Nullpunkt darf weder während des Eintragens, noch später überstiegen werden. Man läßt alsdann das Produkt noch einige Stunden in der Kältemischung bei einer Temperatur von — 3° bis höchstens 0° stehen, wobei es zu einem Kristallbrei erstarrt. Dann wird es vorsichtig auf 12—15 Teile zerkleinerten Eises gegossen. Die Nitranilsäure scheidet sich in Gestalt gelber Kristallnadeln fast völlig aus. Sie wird möglichst schnell auf Koliertuch abgesaugt.

Da die Lösung der freien Säure, namentlich bei höherer Temperatur, rasch Zersetzung erleidet, ist beim letzten Teil der Operation schnelles Arbeiten Hauptbedingung; außerdem ist es zweckmäßig, das Abfiltrieren, wenn möglich, bei Winterkälte oder in einem recht kühlen Raum vorzunehmen.

Da das Kaliumsalz der Nitranilsäure beständig und schwer löslich ist, empfiehlt es sich, die Säure ungesäumt in dieses zu verwandeln. Man verrührt die Säure mit Eisstückchen zu einem Brei und versetzt mit Kalilauge. Nach 12stündigem Stehen wird das ausgeschiedene nitranilsaure Kali abfiltriert. Ausbeute 110—115% der Gewichtsmenge des verwendeten Diacetylhydrochinons. Das Salz läßt sich reinigen durch Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge zur heißen Lösung.

Eigenschaften: Die freie Nitranilsäure kristallisiert in goldgelben Tafeln. Sie schmilzt bei 100° im Kristallwasser; wasserfrei erhitzt verpufft sie bei 170°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die wässerige Lösung zer-

[1]) Ber. 18 (1885) 499.

[2]) Ann. 350 (1906) 334.

setzt sich beim Stehen, wobei u. a. Blausäure und Oxalsäure gebildet werden.

Das Kaliumsalz, $C_8O_8N_2K_2$, bildet hellgelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem.

Chinoncarbonsäuremethylester,

$$\text{1,4-Benzochinon-2-}CO_2CH_3$$

Man trägt zur Darstellung von Chinoncarbonsäureester nach Brunner[1]) in eine auf 40—50° erwärmte Lösung von 5 g Gentisinsäuremethylester in 50 ccm Benzol ein Gemenge von 5 g frisch entwässerter Pottasche und 15 g Silberoxyd auf einmal ein und schüttelt 5 Minuten lang das Gemisch unter oftmaligem Einstellen in Wasser von 50°. Nach dieser Zeit läßt man 5 Minuten lang stehen und filtriert dann die intensiv rötlichgelb gefärbte Benzollösung, schüttelt den Rückstand mit 30 ccm warmen Benzols durch und läßt die gesamte Benzollösung, um sie möglichst zu trocknen, mit Kaliumkarbonat 3 Stunden lang im Dunkeln stehen. Die vom Kaliumkarbonat abgegossene Flüssigkeit wird dann unter vermindertem Druck bei ca. 40° destilliert. Es bleibt ein rötlicher, zunächst flüchtiger Rückstand, der nach weiterem Evakuieren bei Zimmertemperatur (wobei die letzten Reste des Benzols sich verflüchtigen) zu einer gelbroten Kristallmasse erstarrt, deren Menge durchschnittlich 4 g, d. i. 80% des verwendeten Esters, beträgt.

Das vollkommen erstarrte Produkt wird zur Reinigung in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung von einem zähflüssigen braunen Rückstand abgegossen und im Dunkeln bei 0° mehrere Stunden hindurch zur Kristallisation aufgestellt. Es scheiden sich dann ca. 75% des Rohproduktes in Form gelbroter, wetzsteinförmig zugespitzer, flacher Kristalle ab, die nach dem Trocknen an der Luft anfänglich schwach nach Chinon riechen und bei 53,5—54° schmelzen.

Eigenschaften: Gelbrote, bei 53,5—54° schmelzende Kristalle. Reichlich löslich in Benzol, Chloroform, weniger löslich in kaltem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Petroläther. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung rasch unter Braunfärbung.

[1]) Monatsh. 34 (1913) 916.

Chinondiglycinodiäthylester,

$$C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH{-}C_6H_2O_2{-}NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$

Chinon addiert, ähnlich wie Anilin, 2 Mol. Glykokollester unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinon:

$$3\,C_6H_4O_2 + 2\,C_4H_9O_2N = C_{14}H_{18}O_6N_2 + 2\,C_6H_6O_2$$

Zur Ausführung der Reaktion wird nach E. Fischer und Schrader[1]) folgendermaßen verfahren:

Zu einer durch Kältemischung sorgfältig gekühlten Lösung von 10,3 g Glykokolläthylester ($^2/_{20}$ Mol.) in etwa 30 ccm Alkohol fügt man unter Umrühren und dauernder Kühlung in kleinen Portionen im Laufe von etwa 20 Minuten eine Lösung von 16,2 g Benzochinon ($^3/_{20}$ Mol.) in 300 ccm warmem Alkohol, die auf Zimmertemperatur abgekühlt ist. Die Mischung färbt sich dabei tiefrot und scheidet sehr bald ein rotes Kristallpulver aus. Dieses wird nach etwa einstündigem Stehen der Flüssigkeit in einer Kältemischung abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

Ausbeute 8 g.

Eigenschaften: Die Verbindung kristallisiert aus heißem Chloroform bei langsamem Erkalten in schönen, roten, scheinbar quadratischen Platten, die bei raschem Erhitzen bei 210° (korr. 215°) zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Dabei geht die dunkelrote Farbe bei etwa 160° in Hellrot über. So gut wie unlöslich in Wasser, Petroläther und Äther; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Mit kalter alkoholischer Kalilauge entsteht eine unbeständige, prächtig blauviolette Färbung.

Chinonchlorimid,

$$O{=}C_6H_4{=}NCl$$

Zur Darstellung von Chinonchlorimid löst man p-Amidophenol in verdünnter Salzsäure, setzt ziemlich viel überschüssige Salzsäure hinzu, kühlt die Lösung in einer Kältemischung und durch Einwerfen von Eisstücken und läßt soviel von einer Natriumhypochloritlösung zufließen, daß der entstandene Niederschlag rein gelb erscheint. Man hat dabei

[1]) Ber. 43 (1910) 525.

Sorge zu tragen, daß die Flüssigkeit stets salzsauer bleibt. Der erhaltene Niederschlag ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen nahezu rein. Durch rasches Umkristallisieren aus Eisessig kann die Substanz noch gereinigt werden.

Eigenschaften: Goldgelbe chinonartig riechende Kristalle vom Schmp. 85°; bei höherer Temperatur verpufft die Substanz. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Die Lösung färbt die Haut stark braun.

Chinondichlordiimid,

ClN=⟨ ⟩=NCl

Man setzt unter guter Kühlung zu einer Lösung von p-Phenylendiamin in starkem Überschuß von verdünnter Salzsäure soviel Natriumhypochloritlösung, daß der entstehende Niederschlag fast weiß erscheint. Dann wäscht man mit viel kaltem Wasser aus und kristallisiert, wenn man das Produkt ganz rein erhalten will, aus Eisessig um.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, die sich bei 124° unter Verpuffung zersetzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. Die Lösungen färben die Haut intensiv braun.

p-Chinonazin,

O=⟨ ⟩=N—N=⟨ ⟩=O

Nach Willstätter und Benz[1]) wird zur Darstellung von Chinonazin folgendermaßen verfahren:

Man schüttelt die Lösung von 5 g kristallwasserhaltigem Azophenol (s. dort) in 1 Liter trockenem Äther mit dem Doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Silberoxyd (d. i. aus 15 g Silbernitrat) unter Zugabe von ca. 10 g geglühtem Natriumsulfat. Es ist dabei nicht notwendig, das Oxydationsmittel mit so umständlichen Vorsichtsmaßregeln zu präparieren wie für die Darstellung von o-Chinon; vielmehr genügt es, das frisch gefällte Silberoxyd nach gründlichem Waschen mit Wasser 6mal mit Alkohol und ebenso oft mit Äther zu dekantieren.

Die Reaktion beginnt schon nach wenigen Minuten. Die Flüssigkeit färbt sich grünlich, der Silberschlamm schwarz. Später nimmt die Lösung tief orangerote Farbe an. Der Prozeß nimmt etwa 1 Stunde in

---

[1]) Ber. 39 (1906) 3482.

Anspruch. Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr sofortige Fällung von orangerotem Azophenolblei gibt, wenn man sie mit Wasser und ein wenig verdünntem Ammoniak durchschüttelt und einen Tropfen Bleiacetat zufügt.

Durch Eindampfen der ätherischen Lösung erhält man etwa 2 g annähernd reines Chinonazin. Das Übrige enthält der Silberschlamm, und zwar nicht mechanisch beigemengt, sondern gebunden, vermutlich als Salz eines Chinhydrones. Die Gewinnung des Oxydationsproduktes wird vervollständigt durch 3maliges Auskochen des Schlammes mit Chloroform (je 15 Minuten lang mit 100 ccm). Aus der Chloroformlösung kristallisiert der Rest nach starkem Einengen direkt oder nach Vermischen mit Äther.

Die Ausbeute beläuft sich im ganzen auf 90% der Theorie.

Die Reinigung des Chinonazins geschieht durch Umkristallisieren aus siedendem Essigester, mit der Vorsicht, daß man die Substanz unter Zusatz von geglühtem Natriumsulfat in Lösung bringt.

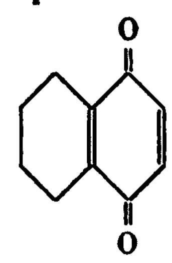
Kommt für die Darstellung von Chinonazin wasserfreies Azophenol an Stelle des kristallwasserhaltigen zur Verwendung, so verläuft die Oxydation viel langsamer. Erst nach 1 Stunde tritt dann die Grünfärbung der Lösung ein. und erst nach etwa 4 Stunden ist die Oxydation beendet.

Eigenschaften: Chinonazin kristallisiert aus organischen Lösungsmitteln in zwei Modifikationen von verschiedenartigem Aussehen, nämlich in großen, dunkelorangeroten Prismen oder Nadeln, die beim Zerreiben ein ziegelrotes Pulver geben, und in dunkelgelben, rhomboedrischen Blättchen und Täfelchen, deren Pulver tiefgelb ist. Die langen Nadeln entstehen gewöhnlich bei rascher Ausscheidung z. B. aus der konzentrierten Lösung in warmem Chloroform; die Täfelchen bilden sich häufiger beim langsamen Auskristallisieren.

Die Verbindung ist luftbeständig, geruchlos und nicht flüchtig. Sie schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern verpufft bei 158° unter vorausgehender Dunkelfärbung. Sie ist reichlich löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, wenig in den kalten Lösungsmitteln; in Benzol und Chloroform ist sie leicht, in Äther schwer, in Petroläther kaum löslich. Wasser löst nur in der Siedehitze ein wenig, und im allgemeinen ist die Verbindung in Berührung mit Wasser recht leicht zersetzlich. Schon die Lösung in wasserhaltigem Alkohol trübt sich beim Erhitzen und scheidet dann braune Schmieren ab. Alkalien verwandeln in amorphe schwarzgrüne Massen.

Die Lösungen der Verbindung färben die Haut grünlich-schwarz.

α-Naphthochinon,



1,4-Naphthochinon

Zur Darstellung von α-Naphthochinon empfiehlt Russig[1]) das folgende Verfahren als das geeignetste:

Je 20 g salzsaures 1-Amido-4-naphthol werden in einem Gemisch von 600 ccm Wasser mit 35 ccm Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) heiß gelöst und in eine kalte Lösung von 32 g Natriumbichromat in wenig Wasser rasch eingegossen. Das Chinon scheidet sich sofort als hellgelber, aus feinen Nädelchen bestehender Kristallbrei aus. Es wird nach dem Erkalten abgesaugt und ist nach dem Auswaschen und Trocknen gewöhnlich sofort rein; andernfalls kann es durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden.

Ausbeute 14 g.

Eigenschaften: Gelbe, wie Chinon riechende Nadeln vom Schmp. 125°. Wenig löslich in Ligroin, etwas in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

β-Naphthochinon,

1,2-Naphthochinon

Für die Darstellung von β-Naphthochinon empfiehlt Russig[2]) folgendes Verfahren:

Man löst 50 g salzsaures 1-Amido-2-naphthol in 2 l Wasser unter Zusatz von 60 g konz. Schwefelsäure. Die erhaltene Lösung wird filtriert und kalt mit einer eiskalten filtrierten Lösung von 85 g Natriumbichromat in 250 ccm Wasser versetzt. Das sofort ausfallende

[1]) J. prakt. Chem. (2) 62 (1900) 31.

[2]) J. prakt. Chem. (2) [illegible] (1900) 56.

bräunlichgelbe β-Naphthochinon wird rasch abfiltriert und sorgfältig mit kaltem Wasser ausgewaschen. Es ist ohne weitere Behandlung rein.

Ausbeute ca. 80%.

Eigenschaften: Kleine rote Nadeln (aus Äther) oder hellorangefarbene Blättchen (aus Benzol), die sich bei 115—120° unter Schwärzung zersetzen. Im Gegensatz zur α-Verbindung ist das β-Naphthochinon geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Nicht ganz unlöslich in Wasser.

Anthrachinon,

O
||
C
C
||
O

Man löst nach Gräbe und Liebermann [1]) Anthracen in heißem Eisessig und läßt allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls gelöst in Eisessig, hinzutropfen. Es scheiden sich dann Nadeln von Anthrachinon aus. Wenn die Oxydation beendigt ist, vervollständigt man die Ausscheidung des Reaktionsproduktes durch Zusatz von Wasser. Man saugt ab, wäscht gut mit Wasser aus, trocknet und reinigt das Rohprodukt durch Destillation oder Sublimation.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 273°. Sdp. 379 bis 381° (korr.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, etwas reichlicher in heißem Benzol.

2,6-Dimethylanthrachinon,

CO
H_3C—
—CH_3
CO

Zur Darstellung von 2,6-Dimethylanthrachinon verfährt man nach Chr. Seer [2]) in folgender Weise: 30 g m-Toluylsäurechlorid werden mit 120 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid in einem mit Chlorcalcium-

[1]) Ann. Suppl. 7 (1870) 284.

[2]) Monatsh. 32 (1911) 154.

rohr verschlossenen Kolben in ein auf 80° vorgewärmtes Ölbad gebracht. Hierauf wird die Temperatur des Bades im Verlauf von 2 Stunden auf 130° gesteigert und dann noch 16 Stunden auf 130—140° gehalten. Die Reaktion gibt sich durch lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung zu erkennen. Das Aluminiumchlorid löst sich anfangs zum größten Teil auf, später wird die Substanz zähflüssig, um zum Schluß in eine halbfeste Schmiere überzugehen, die beim Erkalten völlig zu einem steinharten Kuchen erstarrt. Dieser wird durch allmähliches Zugeben von Wasser zersetzt, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung ein Teil der zurückgebildeten Toluylsäure durch Wasserdämpfe fortgetragen wird. Zum Schlusse, wenn die Zersetzung träge verläuft, wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die letzten harten Brocken vollständig zerfallen sind. Hierauf wird filtriert, gut ausgewaschen und der Rückstand zur Entfernung eines in ziemlich erheblicher Menge entstandenen Nebenproduktes mehrmals mit warmer verdünnter Natronlauge ausgezogen. Der violette, in Natronlauge unlösliche Teil wird im Vakuum aus einer weithalsigen Retorte destilliert. Zur Gewinnung eines ganz reinen Produktes empfiehlt es sich, die Substanz dann noch im Vakuum zu sublimieren und, wenn nötig, aus Eisessig umzukristallisieren.

Ausbeute 44—46% der Theorie.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 224—230°. Die Substanz ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe.

Anthrachinonyl-1-hydrazin,

O NH—NH_2

O

Anthrachinonyl-1-hydrazin kann durch Diazotieren von 1-Aminoanthrachinon, Überführen des Diazoniumsulfats in anthrachinonyl-1-diazosulfonsaures Kalium und Behandeln des letzteren mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erhalten werden. Nach Möhlau[1]) verfährt man in folgender Weise:

In die Lösung von 22,3 g 1-Aminoanthrachinon (1 Mol.) in 120 ccm konz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) werden 110 g zerkleiner-

[1]) Ber. 45 (1912) 2233.

tes Eis gegeben, wobei kräftig gerührt und von außen gekühlt wird, damit das Verdünnen rasch erfolgen kann. Dabei bildet sich ein Brei des Sulfats. In die Suspension läßt man bei + 10° eine konz. 5proz. Lösung von 8 g Natriumnitrit langsam zufließen (Auslauf des Tropftrichters in der Flüssigkeit). Die Diazotierung ist beendet, wenn beim Verdünnen einer Probe mit Wasser nicht rote Flocken von Aminoanthrachinon, sondern gelbe von Diazoniumsulfat ausfallen. Man gießt dann in die braune Lösung noch so viel Wasser, daß die Ausscheidung des Diazoniumsulfats eben beginnt. Nach 1/2 Stunde haben sich gelbliche Kristalle in reichlicher Menge ausgeschieden. Sie werden scharf abgesaugt und in ca. 2 Liter Wasser gelöst.

Zu der erhaltenen Lösung läßt man so lange konz. Kaliumkarbonatlösung zufließen, bis sich blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Die neutrale gelbe Lösung wird in eine solche von 22 g Kaliumsulfit, der etwas Pottasche zugegeben ist, langsam eingerührt. Das Diazosulfonat scheidet sich in gelben Kriställchen aus, die abfiltriert und aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Dabei ist Vorsicht geboten, weil die Verbindung bei längerem Kochen Zersetzung erleidet. Zweckmäßig wird die Temperatur nur bis 80° gesteigert. Beim langsamen Erkalten scheiden sich rotgelbe, tafelförmige, wasserhaltige Kristalle des Kaliumsalzes $C_{14}H_7O_2 \cdot N:N \cdot SO_3K$ aus. Sie zerfallen im Exsikkator, schneller bei 100°, zu einem gelben Pulver.

Ausbeute 29 g (82% der Theorie).

Das so erhaltene Anthrachinon-1-diazosulfonat wird in 2 l Wasser von 70° gelöst. Bei dieser Temperatur wird unter lebhaftem Rühren die Lösung von 30 g Zinnchlorür in 80 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) zugegeben. Sofort tritt eine blutrote Färbung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich rote Flocken von anthrachinonyl-1-hydrazinsulfonsaurem Salz ab. Die Wärmequelle wird entfernt und das Rühren noch 1/2 Stunde fortgesetzt. Nun wird das Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure vermischt und erhitzt. Bei 90° beginnt die Abspaltung der Sulfogruppe und die rote Farbe geht in Gelb über. Bei Siedehitze ist die Reaktion beendet. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene salzsaure Hydrazinderivat wird abgenutscht und mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Zur Gewinnung der freien Base verrührt man das Chlorhydrat mit Wasser und fügt Soda- oder Natriumacetatlösung hinzu. Ausbeute 22 g Rohbase. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Xylol.

Eigenschaften: Dunkelbraune, bronzeglänzende, längliche Blättchen (aus Benzol), die bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, Xylol, Toluol mit tiefroter Farbe, schwer löslich in Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Anthrachinon-2,6-dicarbonsäure,

CO
HOOC— —COOH
CO

Nach Chr. Seer und A. Stanka[1]) werden 2 g 2,6-Dimethylanthrachinon in 100 ccm Eisessig gelöst. Nach Zusatz von Chromsäure im Überschuß wird die Lösung ca. 60 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Carbonsäure abfiltriert und zur Entfernung von anhaftenden Chromverbindungen mit angesäuertem Wasser ausgekocht. Hierauf wird in Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Da die so erhaltene rohe Dicarbonsäure sich nicht aus organischen Lösungsmitteln umkristallisieren läßt, empfiehlt es sich, sie über das Calciumsalz zu reinigen. Man versetzt die neutrale Lösung des Ammonsalzes mit einer Calciumchloridlösung, wobei das Calciumsalz in nadelförmigen mikroskopischen Kriställchen ausfällt. Dieses Salz wird aus Wasser umkristallisiert und dann durch Salzsäure zersetzt.

Eigenschaften: Farbloses Pulver, welches erst oberhalb 400° schmilzt. Außerordentlich schwer löslich in allen gebräuchlichen (nicht basischen) organischen Lösungsmitteln.

Phenanthrenchinon,

O O
|| ||
C—C

Nach Gräbe[2]) löst man Phenanthren in 4—5 Teilen Eisessig unter Erwärmen und fügt dazu allmählich eine Lösung von 2,2 Teilen Chromsäure in 5—6 Teilen heißem Eisessig. Dabei tritt Temperaturerhöhung ein; bei nicht zu raschem Vermischen läßt sich die Flüssigkeit auf einer den Siedepunkt eben erreichenden Temperatur erhalten. Um die Reaktion zu vollenden, wird noch kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht und dann der größte Teil des Eisessigs abdestilliert. Den Rückstand versetzt man mit Wasser; es scheidet sich eine rötlichgelbe Kri-

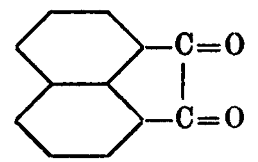
[1]) Monatsh. 32 (1911) 163.
[2]) Ann. 167 (1873) 140.

stallmasse aus, die mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Sie beteht, wenn die Operation richtig verlaufen ist, ganz überwiegend aus Phenanthrenchinon und enthält nur wenig unveränderten Kohlenwasserstoff.

Man kann die Verbindung durch Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten. Zweckmäßiger ist es, das Produkt über seine Bisulfitverbindung vom Phenanthren zu trennen. Man erwärmt die Substanz zu diesem Zweck mit einer Lösung von Natriumbisulfit, filtriert und setzt zum Filtrat Schwefelsäure oder Salzsäure. Es entsteht dann eine aus feinen gelben Nadeln bestehende Fällung von Phenanthrenchinon, die durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol, Benzol oder Eisessig ein vollkommen reines Präparat liefert.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 205°. Destilliert unzersetzt oberhalb 360°. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem; wenig löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig.

Acenaphthenchinon,



Um bei der Oxydation von Acenaphthen eine befriedigende Ausbeute an Acenaphthenchinon zu erhalten, ist es nötig, ganz bestimmte Arbeitsbedingungen einzuhalten, die von Gräbe und Gfeller[1]) ausgearbeitet wurden.

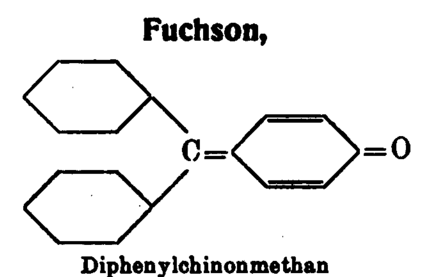
50 g Acenaphthen werden unter einem Abzuge mit 350 ccm Eisessig in einer Porzellanschale von 4 Liter Inhalt auf 95° erwärmt und nach Wegnahme der Flamme mit 220 g fein gepulvertem Natriumdichromat (in einer Portion) versetzt. Man rührt die Mischung mit einem Glasstabe gut um; es tritt nach wenigen Augenblicken eine sehr heftige Reaktion ein, wobei sich der Eisessig unter starkem Schäumen zu lebhaftem Sieden erwärmt. Die Oxydation geht ohne äußere Wärmezufuhr in wenigen Minuten zu Ende. Der in der Schale verbliebene dicke, grüne Brei wird mit $1^1/_4$ Liter heißem Wasser digeriert, um die Chromsalze zu lösen, und auf der Nutsche abgesaugt. Nach dem Auswaschen hinterbleibt ein rotgefärbter Kristallkuchen, den man auf dem Wasserbade 1 Stunde lang mit 350 ccm 10proz. Sodalösung digeriert und dann absaugt. (Das alkalische Filtrat kann zur Darstellung von Naphthalsäure dienen.) Das auf dem Filter hinterbliebene rohe Chinon wird in einem Kolben mit 200 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung (von 40% $NaHSO_3$) unter gutem Durchschütteln kurze Zeit erwärmt, mit 400 ccm

[1]) Ann. 276 (1893) 3.

heißem Wasser verdünnt, noch einige Zeit bis zum Sieden erwärmt und heiß filtriert, worauf man den Rückstand nochmals in der gleichen Weise mit etwa 120 ccm Natriumbisulfitlösung behandelt. Die Filtrate werden zum Sieden erhitzt, heiß mit einer Mischung von 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 120 ccm Wasser versetzt und so lange gekocht, als noch schweflige Säure entweicht. Das in Form feiner gelber Nadeln ausgeschiedene Acenaphthenchinon ist sofort rein. Man sammelt es auf dem Saugfilter, wäscht mit heißem Wasser, dann mit kaltem Alkohol aus und trocknet auf dem Wasserbade.

Eigenschaften: Gelbe Nadeln vom Schmp. 261°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Fuchson,



Diphenylchinonmethan

Man erhitzt nach Bistrzycki und Herbst[1]) reines p-Methoxytriphenylchlormethan (s. dort) im Schwefelsäurebad auf 180—200° (Badtemperatur), wobei Ströme von Methylchlorid entweichen. Die Reaktion ist bei Anwendung von 5 g des Ausgangsmaterials in etwa 1 Stunde beendet. Der Rückstand kristallisiert aus heißem Benzol bei Zusatz von wenig Ligroin in bräunlich gelben, schön ausgebildeten, zu Büscheln vereinigten Täfelchen.

Eigenschaften: Intensiv gelbe Täfelchen vom Schmp. 167 bis 168°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr wenig löslich in Äther und Ligroin.

p-Methoxytriphenylcarbinol,

p-Anisyldiphenylcarbinol

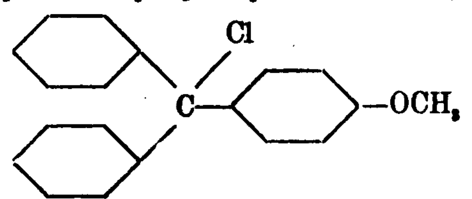
Zur Darstellung der Verbindung läßt man nach Baeyer und Villiger[2]) die Grignardsche Magnesiumverbindung von Brom-

[1]) Ber. 36 (1903) 2335. — [2]) Ber. 35 (1902) 3027.

benzol in absolutem Äther auf Anissäuremethylester einwirken. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure wird die ätherische Schicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedunstet. Der Rückstand wird aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose Prismen vom Schmp. 84°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver Orangefärbung.

p-Methoxytriphenylchlormethan,



Anisyldiphenylchlormethan

Man leitet nach B i s t r z y c k i und H e r b s t [1]) trockenen Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Anisyldiphenylcarbinol. Es scheidet sich dann das Chlormethan bald fast quantitativ kristallinisch aus. Wird das schwach gelbe Rohprodukt in heißem absoluten Äther, in dem es schwer löslich ist, gelöst, so kristallisiert es bei teilweisem Verdunsten des Lösungsmittels farblos und rein aus.

E i g e n s c h a f t e n : Weiße, blätterige Kristalle, die bei 122 bis 123° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in heißem Ligroin.

Aurintricarbonsäure,

Man vermischt nach C a r o [2]) in einer geräumigen Reibschale 50 g fein gepulvertes Natriumnitrit mit 360 ccm konz. Schwefelsäure und trägt unter fortwährendem Umrühren mit dem Pistill eine innige Mischung von 100 g Dioxydiphenylmethandicarbonsäure mit 50 g Salicylsäure ein. Die dicke, metallisch glänzende Reaktionsmasse wird in kaltes Wasser eingegossen, abgesaugt, wiederholt mit Wasser aus-

[1]) Ber. 36 (1903) 2335. — [2]) Ber. 25 (1892) 941.

gekocht, in Alkalilauge gelöst und mit Salzsäure gefällt. Das gefällte Produkt wird abermals in Lauge gelöst, die Lösung mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung versetzt und mit Salzsäure neutralisiert. Dabei fällt zuerst die Schwefligsäureverbindung der Aurintricarbonsäure in Form eines hellen, amorphen Pulvers aus, während Harze in Lösung bleiben. Man saugt diese Verbindung ab und erwärmt sie auf 100°, wobei die schweflige Säure entweicht und die Aurintricarbonsäure als Pulver hinterbleibt. Zur völligen Reinigung kristallisiert man aus 50proz. Alkohol um.

E i g e n s c h a f t e n: Rotes, metallisch glänzendes Pulver, welches sich in Natronlauge mit karminroter Farbe löst und aus dieser Lösung durch Mineralsäure, nicht aber durch Essigsäure gefällt wird.

α-Naphtholblau

$(H_3C)_2N$— / $(H_3C)_2N$— / C= / =O

Tetramethyldiaminonaphthofuchson

Nach N ö l t i n g und S a a s [1]) werden 27 g M i c h l e r sches Keton, 16 g α-Naphthol und 50 ccm Benzol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt und tropfenweise mit 25 g Phosphoroxychlorid versetzt; dieses Gemisch wird 11—12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Benzol abgegossen, die tiefblaue Schmelze in verdünnter Säure gelöst, und diese Lösung in heiße 20proz. Natronlauge gegossen. Die so gefällte Base ballt sich zu kompakten Klumpen zusammen, welche nach dem Erkalten leicht gepulvert werden können. Die Substanz wird auf Tontellern getrocknet, dann mit Salzsäure gekocht und nach dem Erkalten filtriert. Die verunreinigenden Phosphorsäureester bleiben größtenteils in der alkalischen Lösung. Man wiederholt die Alkalifällung, trocknet die so erhaltene Base scharf und extrahiert in einem Soxhletapparat mit Benzol. Aus den Benzolextrakten kristallisiert dann die Base in dunkel gefärbten Prismen mit grünem Metallglanz.

E i g e n s c h a f t e n: Dunkle Prismen mit grünem Metallglanz vom Schmp. 266—270°. Die Verbindung ist löslich in Äther, Benzol, Xylol mit rein roter Farbe. In Salzsäure löst sie sich mit blauer Farbe, die bei Zusatz von überschüssiger konz. Säure in Rot übergeht. Das Chlorhydrat kristallisiert in grünen, in Wasser schwer löslichen Nadeln.

---

1) Ber. 46 (1913) 961.

Malachitgrün,

$$C_6H_5-C(=C_6H_4=N(Cl)(CH_3)_2)(-C_6H_4-N(CH_3)_2) + {}^2/_3\,ZnCl_2 + {}^2/_3\,H_2O$$

Bittermandelölgrün

Gattermann[1]) empfiehlt folgende Ausführungsform einer von O. Fischer[2]) stammenden Methode:

a) Darstellung der Leukobase. Eine Mischung von 50 g Dimethylanilin und 20 g Benzaldehyd (beide frisch destilliert) wird unter Zusatz von 20 g Chlorzink, welches man zuvor in einer Porzellanschale geschmolzen und nach dem Erkalten gepulvert hat, 4 Stunden lang unter öfterem Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt. Die zähflüssige Masse, die man nicht direkt aus der Schale gießen kann, wird mit heißem Wasser versetzt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade verflüssigt. Man gießt dann das heiße Gemisch in einen $^1/_2$-l-Kolben und leitet so lange Wasserdampf hindurch, bis keine Öltropfen mehr übergehen. Man erhält so die nichtflüchtige Leukobase des Farbstoffs in Form einer zähen Masse, welche meistens an den Wandungen des Destillierkolbens festhaftet. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, gießt man das Wasser ab, wäscht die Substanz mehrmals mit Wasser nach und löst sie im gleichen Kolben unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol auf. Nach dem Filtrieren läßt man die Lösung über Nacht an einem kühlen Orte stehen, wobei die Base sich in farblosen Kristallen abscheidet, die abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und an der Luft auf einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier getrocknet werden.

Durch Einengen der Mutterlauge läßt sich noch ein zweites Kristallisat gewinnen. Sollte die Base nicht kristallisieren, sondern sich ölig abscheiden, was häufig schon nach kurzem Stehen der filtrierten Lösung eintritt, so rührt dies daher, daß man zu wenig Alkohol verwendet hat. Man fügt in diesem Falle zu der Lösung noch etwas Alkohol und erhitzt, bis das Öl gelöst ist.

b) Oxydation der Leukobase. 10 Gewichtsteile der vollkommen getrockneten Leukobase werden unter Erwärmen in so viel verdünnter Salzsäure, als 2,7 Gewichtsteilen wasserfreien Chlorwasserstoff entspricht, gelöst. Man verdünnt zu diesem Zweck reine konz. Salzsäure

[1]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig. Verlag von Veit & Co.

[2]) Ann. 206 (1881) 83, 122, 129.

mit ihrem doppelten Volumen Wasser und ermittelt aus dem spez. Gewicht den Gehalt der so erhaltenen verdünnten Säure. Die farblose Lösung der Lenkobase verdünnt man in einem geräumigen Kolben mit 800 Gewichtsteilen Wasser, versetzt mit 10 Gewichtsteilen 40proz. Essigsäure (spez. Gew. 1,0523), *kühlt durch Hineinwerfen von Eisstückchen gut ab* und trägt im Laufe von 5 Minuten unter häufigem Umschütteln so viel frisch dargestellte Bleidioxydpaste ein, als 7,5 Gewichtsteilen reinem Bleidioxyd entspricht. Das Superoxyd wägt man in einem Becherglas ab und versetzt es mit so viel Wasser, daß beim Umrühren mit einem Glasstab ein ganz dünner Brei entsteht. Die nach dem ersten Ausleeren im Becherglas zurückbleibenden Reste spült man mit Wasser nach.

Nachdem man das Reaktionsgemisch nach Beendigung des Zusatzes von Bleidioxyd unter öfterem Umschütteln noch 5 Minuten hat stehen lassen, fügt man zu ihm eine Lösung von 10 Teilen Glaubersalz in 50 Teilen Wasser und filtriert von dem abgeschiedenen Bleisulfat und Chlorblei durch ein Faltenfilter ab. Das Filtrat wird dann mit einer filtrierten Lösung von 8 Gewichtsteilen Zinkchlorid in möglichst wenig Wasser versetzt, worauf man so lange gesättigte Kochsalzlösung hinzufügt, bis der Farbstoff vollständig ausgefällt ist. Man erkennt dies leicht daran, daß ein Tropfen der Lösung, mit Hilfe eines Glasstabes auf ein Stückchen Filtrierpapier gebracht, einen blaugrünen Fleck erzeugt, der von einem nur schwach hellgrün gefärbten Hof umgeben ist. Der abgeschiedene Farbstoff wird abgesaugt, mit einer kleinen Menge gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen und auf einen Tonteller abgepreßt. Um ihn weiter zu reinigen, kann man ihn in Wasser lösen und aus der filtrierten Lösung nach dem Erkalten wieder mit Kochsalz fällen.

Eigenschaften: Kantharidenglänzende Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Schmilzt gegen 130° unter Zersetzung.

Kristallviolett.

$=N\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{(CH_3)_2}$

$(H_3C)_2N$— —C

—$N(CH_3)_2$

Hexamethylparafuchsin

Gattermann[1]) gibt folgende Vorschrift für die Darstellung des Farbstoffes in kleinem Maßstabe:

[1]) Die Praxis des org. Chemikers. Leipzig. Verlag von Veit & Co.

Eine Mischung von 25 g Dimethylanilin, 10 g Michlerschem Keton und 10 g Phosphoroxychlorid wird in einem offenen, trockenen Kolben 5 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die blau gefärbte Schmelze wird dann in Wasser gegossen, mit Natronlauge alkalisch gemacht und so lange mit Wasserdampf behandelt, bis mit den Wasserdämpfen keine Öltropfen von unverändertem Dimethylanilin mehr übergehen. Nach dem Erkalten filtriert man die im Destillierkolben zurückgebliebene erstarrte Farbbase von der alkalisohen Flüssigkeit ab, wäscht mit Wasser nach und kocht mit einer Mischung von 1 Liter Wasser und 5 g konz. Salzsäure auf. Die erhaltene blaue Lösung filtriert man heiß von der ungelöst gebliebenen Farbbase ab und kocht letztere mit neuen Mengen verdünnter Salzsäure noch so oft aus, bis die Substanz fast vollständig in Lösung gegangen ist. Die Farbstofflösungen versetzt man nach dem Erkalten unter Umrühren so lange mit fein gepulvertem Kochsalz, bis der Farbstoff ausgefällt ist. Man filtriert ihn dann an der Saugpumpe ab, preßt ihn auf einem Tonteller ab und kristallisiert ihn aus wenig Wasser um. Beim Erkalten scheidet sich das Kristallviolett in derben, grünsohillernden Kristallen ab; man filtriert dann den Farbstoff ab und trocknet ihn an der Luft auf Filtrierpapier.

Phenolphthalein,

OH

O=C C

O

OH

Für die Darstellung von Phenolphthalein gibt Baeyer[1]) folgende Vorschrift: Zu einer heiß bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phthalsäureanhydrid in 200 g konz. Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol. Man erwärmt das Gemisch 10—12 Stunden auf 115—120° mit der Vorsicht, daß das Thermometer auch nicht vorübergehend über 120° steigt. Die noch heiße Schmelze wird darauf in kochendes Wasser gegossen und unter öfterem Erneuern

[1]) Ann. 202 (1880) 69.

des Wassers so lange ausgekocht, bis der Geruch nach Phenol verschwunden ist. Der nach dem Auskochen erhaltene gelbe, körnige Rückstand wird mit warmer sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, die das Phthalein mit tief violetter Farbe löst, während die als Nebenprodukt gebildeten Phthaleinanhydride zurückbleiben. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtriert, mit Essigsäure gefällt, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Phthaleins setzt sich dabei als sandiges, gelblichweißes Pulver ab, welches bereits ziemlich rein ist.

Zur vollständigen Reinigung werden 10 Teile des Rohproduktes mit 60 Teilen absoluten Alkohols und 5 Teilen trockener Tierkohle $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht; die Flüssigkeit wird dann heiß durch ein Faltenfilter filtriert, die Tierkohle noch mit 20 Teilen siedendem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat durch Abdestillieren auf $^2/_3$ des Volumens eingeengt. Auf Zusatz von Wasser wird diese alkoholische Lösung milchig getrübt; sie setzt nach einigem Stehen mit Harztröpfchen verunreinigte Phthaleinkristalle ab. Um dieses Harz zu entfernen, verfährt man zweckmäßig so, daß man die alkoholische Lösung in Portionen von etwa 40 g mit 320 g kaltem Wasser vermischt, einmal kräftig durchschüttelt, einige Sekunden stehen läßt und dann schnell von einigen ausgeschiedenen Harztropfen durch Kolieren trennt. Die durchgegossene Flüssigkeit wird in einem Kolben im Wasserbade schnell erhitzt, wobei die milchige Trübung unter Abscheidung eines weißen Kristallpulvers verschwindet. Die Menge der abgeschiedenen Kristalle kann man durch Verdampfen des Alkohols etwas steigern; man destilliert indessen zweckmäßig den Alkohol nicht vollkommen ab, weil sonst ein weniger reines Produkt erhalten wird.

Ausbeute an reinem Phenolphthalein: etwa 75% der Gewichtsmenge des angewendeten Phthalsäureanhydrids.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 250—253°. Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol; schwer löslich in Äther. Löst sich in Alkalihydroxyd- und Alkalikarbonatlösungen mit roter Farbe, nicht aber in Bikarbonatlösungen.

Fluorescein,

Baeyer[1]) gibt folgende Vorschrift:

Man erhitzt ein Gemenge von 5 Teilen Phthalsäureanhydrid und 7 Teilen Resorcin im Ölbad auf 195—200°. Nach einiger Zeit beginnt die Masse durch Entweichen von Wasserdämpfen aufzuschäumen; später — bei kleinen Mengen nach 2—3 Stunden, bei größeren nach 6—8 Stunden — wird das Reaktionsgemisch fest. Ist die Masse trocken geworden, so läßt man sie erkalten, zerkleinert sie und kocht sie mit Wasser aus. Das so gewonnene rohe Präparat wird nun mit Alkohol gewaschen, welcher harzige Nebenprodukte, aber auch einen Teil des Fluoresceins auflöst, während der größte Teil des letzteren als rotes Pulver zurückbleibt. Zum Umkristallisieren löst man in verdünnter Natronlauge, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und extrahiert mit Äther, welcher das hydratische Fluorescein mit größter Leichtigkeit aufnimmt. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Äther abdestilliert, worauf sich das Fluorescein in dunkelroten Kristallkörnern und Krusten abscheidet.

Ausbeute: Bei Verwendung reinen Resorcins ist die Ausbeute so gut wie quantitativ; unreines Resorcin dagegen läßt große Mengen harziger Nebenprodukte entstehen.

Eigenschaften: Dunkelrote kristallinische Masse, welche sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 290° zersetzt. Wenig löslich in heißem Wasser. in frisch gefälltem Zustand leicht löslich in Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung ist gelb und besitzt grüne Fluoreszenz.

---

[1]) Ann. 183 (1876), 3.

Eosin,

Br OH
—Br
O=C C O
O
—Br
Br OH

Tetrabromfluorescein

Die Bromierung von Fluorescein kann nach Baeyer[1]) in Alkohol oder in Eisessig vorgenommen werden. Bei Anwendung des letzteren verfährt man so, daß man 1 Mol. Fluorescein mit der vierfachen Menge Eisessig mischt und die berechnete Menge einer 20proz. Lösung von Brom in Eisessig hinzufügt. Nach einigem Stehen kristallisiert das Tetrabromfluorescein in gelbroten Kristallen heraus.

Wählt man Alkohol als Lösungsmittel, so trägt man die berechnete Menge Brom unter Vermeidung zu starker Erhitzung in das Gemenge von Alkohol und Fluorescein ein. Verfährt man dabei zu langsam, so kristallisiert Dibromfluorescein aus und entzieht sich der weiteren Einwirkung des Broms.

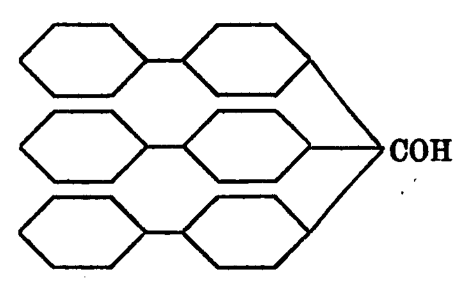
Gereinigt wird das Eosin am besten über sein Kaliumsalz. Aus der wässerigen Lösung des umkristallisierten Salzes fällen Mineralsäuren das reine Eosin als rotgelben amorphen Niederschlag; dieser wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der 60fachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Man destilliert den Alkohol ab, bis sich reichlich Kristalle ausscheiden, und läßt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet. Oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Eosinkaliums mit Äther, welcher die frisch gefällte Substanz leicht aufnimmt, destilliert einen Teil des Äthers ab und läßt verdunsten.

Eigenschaften: Gelbrote, alkoholhaltige Kristalle (aus Alkohol) oder fleischfarbene Kristalle (aus wässerigem, salzsäurehaltigem Alkohol). Das amorphe Präparat ist bedeutend leichter löslich in Alkohol als das kristallisierte.

---

[1]) Ann. 183 (1876) 39.

Tribiphenylcarbinol,



Tribiphenylcarbinol läßt sich nach C. Bornhardt[1]) zweckmäßig auf folgende Weise erhalten:

100 g Biphenyl werden in einem Rundkolben, der durch einen mit Chlorcaloiumrohr versehenen Stopfen geschlossen ist, im Wasserbade geschmolzen und mit 6 g frischgepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Man trägt nun 25 g Dibiphenylketondichlorid (s. dort) in zwei oder drei Portionen in die Schmelze ein und mengt den Inhalt durch kräftiges Umschütteln, wobei man den Kolben immer nur kurze Zeit aus dem siedenden Wasserbade herausnimmt. Man erhitzt schließlich noch ungefähr 5 Minuten unter wiederholtem Umschütteln im Wasserbade, bis die zunächst auftretende, tiefblaue Färbung des Anlagerungsproduktes von Aluminiumchlorid an das Ketondichlorid vollständig der intensiv violetten Färbung gewichen ist, welche vom Anlagerungspunkt des Aluminiumchlorids an das gebildete Tribiphenylmethylchlorid herrührt. Dann versetzt man den Inhalt des Kolbens mit heißem Wasser und schüttelt, bis die Violettfärbung vollständig verschwunden ist, d. h. bis das Aluminiumdoppelsalz des Tribiphenylmethylchlorids zersetzt ist. Das Reaktionsprodukt stellt dann eine hell gelblichbraune, auf dem Wasserbade leicht schmelzende Masse dar. Man gießt, solange die Substanz noch geschmolzen ist, den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, läßt erkalten und gießt das Wasser von der erstarrten Masse ab. Durch mehrmaliges Umschmelzen läßt sich die von dem Produkte eingeschlossene Wassermenge zum größten Teil mechanisch entfernen. Die so erhaltene Rohsubstanz ist im wesentlichen ein Gemisch von Tribiphenylearbinol und Tribiphenylmethylchlorid mit dem überschüssigen Biphenyl. Man entzieht ihr das letztere, indem man sie in der Reibschale möglichst vollständig verreibt und dann in einem Kolben mit ca. 750 ccm Gasolin von Zimmertemperatur längere Zeit kräftig durchschüttelt. Der ungelöst bleibende, pulvrig-kristallinische Rückstand wird abfiltriert, zur Entfernung von etwas ihm beigemengtem Dibiphenylketon mit ca. 200 ccm Aceton kalt aufgenommen

[1]) Dissertation, München 1913.

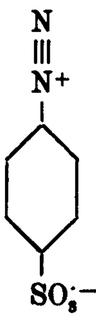
und nach dem Abfiltrieren des Ketons durch Eingießen in Wasser wieder zur Abscheidung gebracht. Die so erhaltene Substanz wird in siedendem Eisessig am Rückflußkühler gelöst, die Flüssigkeit mit 10 g Natriumacetat versetzt und einige Minuten gekocht. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich dann das Tribiphenylcarbinol in ziemlich reinem Zustande aus. Es enthält neben geringen Mengen anderer Verunreinigungen vor allem etwas p-p'-Biphenylen-bis-dibiphenylcarbinol,

$$(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2 .$$

Um es in ganz reinem Zustande zu gewinnen, wird es aus hochsiedendem Ligroin (100—150°) und dann noch aus (wenig) siedendem Xylol umkristallisiert.

Eigenschaften: Schöne weiße Nadeln vom Schmp. 207—208°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure intensiv blaustichig rot.

Diazobenzol-p-sulfonsäure,



Nach H. Erdmann[1]) werden 86 g Sulfanilsäure mit einer Lösung von 72 g Kristallsoda in 300 ccm Wasser erwärmt und nach dem Erkalten mit 350 ccm 10proz. Natriumnitritlösung versetzt. Dies Gemisch läßt man unter gutem Umrühren in durch eingeworfenes Eis kalt gehaltene verdünnte Schwefelsäure (60 ccm konz. Säure und 200 ccm Wasser) einlaufen, wobei sich nach kurzer Zeit die Diazoverbindung als weiße Kristallmasse abscheidet. Nach 2stündigem Stehen saugt man ab und reinigt das Produkt durch Umkristallisieren aus Wasser von 60°.

Eigenschaften: Weißes Kristallpulver, das beim Kochen mit Wasser lebhaft Stickstoff entwickelt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Wasser von 60—70°.

Beim Umgehen mit der Verbindung in trockenem Zustand ist Vorsicht nötig, da das Präparat beim Schlagen und Reiben verpufft.

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

2,6-Diazonaphthalinsulfonsäure,

$$N{\equiv}N^{+}{-}C_{10}H_{6}{-}SO_{3}^{-}$$

Amphidiazonaphthalinsulfonsäure

Nach H. Erdmann[1]) verfährt man folgendermaßen:

175 g trockene 2.6-Naphthylaminsulfosäure (sog. „Brönnersche Säure") oder 300 g einer 58proz. dicken Paste dieser Säure werden in einer Schale in 4 Liter heißem Wasser suspendiert und durch Zusatz von etwa 200 ccm Natronlauge (1 Gewichtsteil NaOH auf 5 Teile H_2O) in Lösung gebracht. Zu der eben alkalisch reagierenden Flüssigkeit gibt man 1100 ccm 5proz. Natriumnitritlösung, gießt durch ein Faltenfilter und stellt das Filtrat in kaltes Wasser. Dann bringt man in eine Schale von 10 Liter Inhalt 2 kg Eis und 750 ccm konz. Salzsäure und läßt die nur noch schwach lauwarme, nitrithaltige Lösung der Amidosäure aus einer Aspiratorflasche oder aus einer großen Bürette im dünnen Strahle unter ständigem Umrühren in die eiskalte Säure einlaufen. Die Mischung muß dabei beständig etwas freie salpetrige Säure enthalten, worauf sich mittels Jodkaliumstärkepapier prüfen läßt. Die Diazoverbindung scheidet sich als kleinkristallinisches Pulver ab. Nach Beendigung der Reaktion läßt man 1 Stunde stehen, wobei die Reaktion auf Jodkaliumstärkepapier nicht verschwinden darf, widrigenfalls man noch etwas Nitrit zuzusetzen hat. Die Diazoverbindung wird auf dem Nutschenfilter abgesaugt und auf Tontellern im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Zulaufenlassen der warmen Aminlösung bezweckt, zu verhüten, daß sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Natriumsalz der 2,6-Naphthylaminsulfosäure ausscheidet.

Eigenschaften: Gelbes kristallinisches Pulver, das in kaltem Wasser und in organischen Solventien unlöslich ist. Geht beim Verkochen mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure in 2-Naphthol-6-sulfonsäure über. Vernufft beim Reiben im trockenen Zustand, ohne zu explodieren.

Diazobenzolkalium,

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}OK$$

Kalium-syn-diazotat

Nach Bamberger und Schraube[2]) verfährt man folgendermaßen:

[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

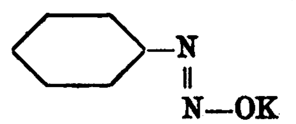
[2]) Ber. 29 (1896) 461.

In einen ans 140 g Ätzkali und 60 g Wasser bereiteten, auf ca. 5° abgekühlten Brei (s. unter Isodiazobenzolkalium) läßt man 10 ccm einer etwa 15proz. Diazobenzolchloridlösung unter Verrühren eintropfen. Jeder einfallende Tropfen erzeugt eine intensiv gelbe Ausscheidung, welche sich beim Verrühren mit dem Kaliumhydroxyd sofort unter Entfärbung in Diazobenzolkalium verwandelt. Wenn alles zugesetzt ist, läßt man die Temperatur so weit steigen (15—20°), daß das Kaliumhydroxyd in Lösung geht, und saugt auf Ton ab.

In reiner Form kann man die Substanz dadurch erhalten, daß man das scharf auf Ton abgesaugte Rohprodukt (1 g) in etwa 3 ccm völlig wasserfreiem Alkohol bei — 5° auflöst, rasch von etwas Natriumchlorid, -karbonat usw. abfiltriert und mit dem 8—10fachen Volum wasserfreien Äthers vermischt. (Die Operation ist möglichst rasch auszuführen, da das Salz auch mit stark gekühltem Alkohol sehr rasch unter Bildung des Diazoesters reagiert.)

Eigenschaften: Schneeweiße, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol), oder Blättchen (aus wässeriger Kalilauge), die sehr hygroskopisch sind und sich bald rosa färben. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Verpufft im trockenen Zustand erst oberhalb 130°.

Isodiazobenzolkalium,



Kalium-anti-diazotat

Henle[1]) gibt folgende, auf eine Methode von Schraube und Schmidt[2]) gegründete Vorschrift:

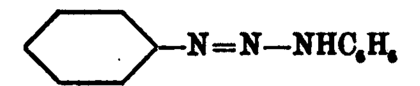
Man schmilzt in einem Silber- oder Kupfertiegel 30 g Ätzkali mit 10 ccm Wasser (Schutzbrille!), kühlt unter Rühren langsam auf Zimmertemperatur ab und rührt in den erhaltenen Brei 25 ccm einer ca. 15proz. Diazoniumchloridlösung ein.

Diese Kaliumsyndiazotatlösung wird einige Minuten auf 130° gehalten (Schutzbrille!), wobei die zuerst lebhaft siedende Flüssigkeit plötzlich breiig erstarrt. Dann geht man auf 140°, läßt hierauf etwas abkühlen und löst bei 100° in 30 ccm Wasser. Das beim Erkalten auskristallisierende Kaliumantidiazotat wird abgesaugt, zur Reinigung in möglichst wenig Alkohol von 40—50° gelöst, filtriert und durch Zusatz eines mehrfachen Volumens absoluten Äthers in Form silberglänzender Blättchen gefällt.

[1]) Anleitung f. d. org. präp. Praktikum. Leipzig 1909. Akad. Verlagsgesellschaft.
[2]) Ber. 27 (1894) 514.

Eigenschaften: Silberglänzende Blättchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Kuppelt nicht mit Phenolen (Unterschied zur syn-Verbindung).

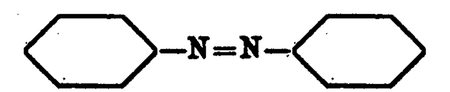
Diazoamidobenzol,



Man löst 65 g Anilinchlorhydrat in 1 Liter Wasser nnd kühlt diese Lösung mit 1 kg Eis auf 0° ab. Dann läßt man unter Umrühren in dickem Strahle eine Lösung von 35 g Natriumnitrit[1]) in 700 ccm Wasser zufließen. Nach 1/4 Stunde saugt man die ausgeschiedenen Kristalle auf einer Nutsohe ab und wäscht sie mit kaltem Wasser. Man trocknet das Rohprodukt im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure und kristallisiert aus möglichst wenig Benzol um.

Eigenschaften: Bräunliche Blättchen vom Schmp. 99—100°. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die Verbindung. Sie ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Benzol. Durch Behandeln mit Anilin und verdünnter Salzsäure geht sie in Amidoazobenzol über.

Azobenzol,



Die direkte Darstellung von Azobenzol aus Nitrobenzol gelingt nach folgender Methode von Witt[2]): Eine der umzuwandelnden Menge Nitrobenzol äquivalente Menge Zinnchlorür (auf 1 Mol. Nitrobenzol 2 Mol. Zinnchlorür) löst man in Wasser; die erhaltene Lösung trägt man in überschüssige kalte Natronlauge ein. Man fügt nun das Nitrobenzol hinzu und erhitzt unter Anwendung einer wirksamen Rührvorrichtung auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Nitrobenzolgeruches. Dann läßt man erkalten, wäscht das ausgeschiedene Rohprodukt, preßt es ab, trocknet es und kristallisiert es ans Ligroin um.

Eigenschaften: Derbe orangerote Kristalle vom Schmp. 68°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol, leichter in Ligroin. Destilliert unzersetzt bei 295°.

[1]) Der Überschuß an Nitrit dient zur Bindung der freiwerdenden Salzsäure.

[2]) Ber. 18 (1885) 2912.

p-Amidoazobenzol,

H_2N— —N=N—

Zur Darstellung von Amidoazobenzol wird nach Städel und Bauer[1]) Diazoamidobenzol (das noch feucht sein darf) in der 2- bis 3fachen Gewichtsmenge Anilin gelöst, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit so viel Anilinchlorhydrat vermischt, als etwa $^1/_{10}$ des Gewichts des verwendeten Diazoamidobenzols entspricht, und dann etwa 1 Stunde lang auf höchstens 40° erwärmt. Nach darauffolgendem 24stündigem Stehen des Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandlung beendet. Man mischt dann mit etwas mehr als der zur Bindung des freien Anilins und des Amidoazobenzols erforderlichen Menge starker Salzsäure und läßt die heiß gewordene Flüssigkeit erkalten. Es scheidet sich das Amidoazobenzolchlorhydrat in schönen Kriställchen aus.

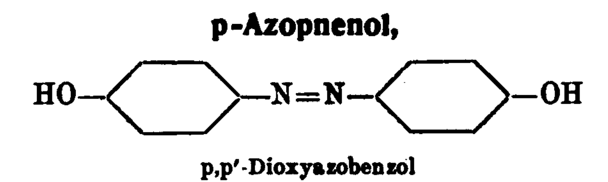
Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Zur Darstellung der freien Base kocht man das Chlorhydrat mit Sodalösung, saugt nach dem Erkalten ab und kristallisiert das Amidoazobenzol aus Benzol oder wässerigem Alkohol um.

Eigenschaften: Amidoazobenzol bildet bräunlichgelbe Prismen vom Schmp. 126—127°. Es siedet unzersetzt oberhalb 360°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, reichlicher in Äther und heißem Alkohol.

Das Chlorhydrat bildet blauviolette Nadeln oder Schuppen.

p-Azopnenol,



p,p′-Dioxyazobenzol

Nach einer durch Willstätter und Benz[2]) verbesserten Methode von Weselsky und Benedikt[3]) verfährt man folgendermaßen: 10 g gepulvertes p-Nitrophenol werden im Silbertiegel mit 10 g Wasser angerührt. Dazu fügt man 50 g Kaliumhydroxyd und erwärmt gelinde, bis alles gelöst ist. Dann wird das Wasser verdampft und durch Erhitzen der Masse auf 200° die Reaktion eingeleitet. Es tritt unter

[1]) Ber. 19 (1886) 1953.
[2]) Ber. 39 (1006) 3495.
[3]) Ann. 196 (1879) 340.

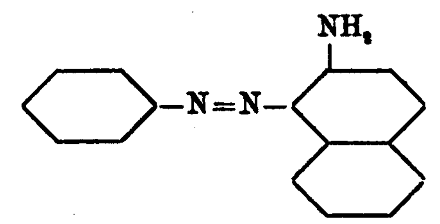
starkem Schäumen Gasentwicklung ein. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die entstandene dunkelviolettrote Schmelze in Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit mit Salpetersäure angesäuert. Der ausgeschiedene graubraune Schlamm wird getrocknet und dann mit Äther ausgekocht.

Die ätherische Lösung behandelt man zunächst mit Tierkohle. Als eine hartnäckige Verunreinigung enthält sie dann noch eine basische Substanz, die durch wiederholtes Ausschütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (solange Rotfärbung eintritt) beseitigt werden kann. Dann wird der Äther abdestilliert und die hinterbleibende Substanz aus 50proz. Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 3—3,5 g, d. i. 36—42% der Theorie.

Eigenschaften: Hellbraune glänzende Kristalle (wenn ganz rein ohne metallischen Reflex), die bei ca. 204° unter beginnender Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert die Verbindung mit 1 Mol. Kristallwasser.

Benzolazo-β-naphthylamin,



Nach Bamberger und Schieffelin[1]) werden 93 g Anilin in einer Mischung von 250 g konz. Salzsäure und 240 g Wasser gelöst; die auf 0° abgekühlte Lösung wird unter Umrühren allmählich mit 71 g Natriumnitrit versetzt, welches in 50 ccm Wasser gelöst ist. Die so erhaltene Diazobenzolchloridlösung trägt man unter Umrühren langsam in eine lauwarme Lösung von 143 g β-Naphthylamin in 1 Liter 90proz. Alkohol ein. Das Benzolazo-β-naphthylamin fällt sofort in glänzend roten Nadeln aus. Man fügt 45 g kristallisiertes Natriumacetat hinzu, wodurch die Reaktion vollendet wird, und saugt nach hinreichender Abkühlung den Niederschlag ab.

Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Eigenschaften: Glänzend rote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz. Spaltet sich bei der Reduktion in Anilin und 1,2-Naphthylendiamin.

---

[1]) Ber. 22 (1889) 1376.

Paranitranilinrot,

$$O_2N-C_6H_4-N=N-C_{10}H_6(OH)$$

H. Erdmann[1]) gibt folgende Vorschrift:

13,8 g p-Nitranilin werden mit 30 ccm konz. Salzsäure und 25 ccm Wasser in einer Reibschale verrieben. Hierzu gibt man durch einen Tropftrichter 50 ccm einer Lösung von 140 g Natriumnitrit in 1 Liter Wasser. Anfangs geht fast alles in Lösung, dann scheidet sich die Diazoverbindung breiig ab. Man neutralisiert mit einer Lösung von 14 g Natriumacetat in 15 ccm Wasser und trägt nun die Masse in eine Lösung von 14,5 g β-Naphthol in 40 ccm 10proz. Natronlauge und 160 ccm Wasser ein. Hierbei scheidet sich das Paranitranilinrot als zinnoberroter Niederschlag ab. Derselbe wird abgesaugt, gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Eigenschaften: Feurig rotes Pulver; ganz unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Azoxybenzol,

$$C_6H_5-N(=O)=N-C_6H_5$$

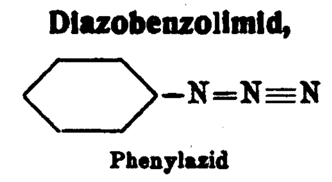
Die Darstellung von Azoxybenzol geschieht am einfachsten nach der folgenden Methode von A. Angeli[2]): Man löst Azobenzol in Eisessig und fügt dazu überschüssiges Perhydrol (30proz.). Sollte sich zunächst ein Teil des Azobenzols abscheiden, so ist dies unwesentlich, weil die Azoverbindung, wenn die Oxydation weiter fortschreitet, wieder in Lösung geht. Nach mehrtägigem Stehen wird die zuerst dunkelrote Flüssigkeit hellgelb, ein Zeichen, daß die Oxydation beendet ist. (Erhitzt man statt des Stehenlassens bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktionsflüssigkeit auf einem Wasserbade auf 80—90°, so genügen bereits einige Stunden für die Reaktion.) Man gießt dann die essigsaure Lösung in Wasser, worauf sich ganz reines Azoxybenzol abscheidet.

[1]) Chem. Industrie 1894, 38, 290.

[2]) Über die Konstitution der Azoxyverbindungen. Stuttgart 1913. Verlag von F. Enke.

Eigenschaften: Lange, gelbe, rhombische Nadeln vom Schmp. 36°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Anilin, Azobenzol und wenig Nitrosobenzol.

Diazobenzolimid,



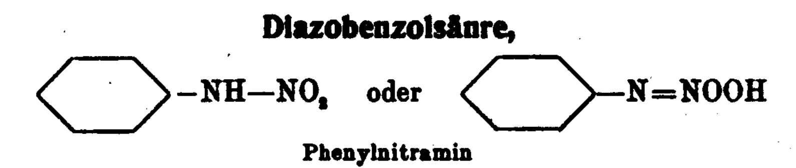
Phenylazid

Am besten läßt sich Diazobenzolimid (in etwas größeren Mengen) nach der folgenden Vorschrift von Dimroth[1]) gewinnen: 300 g Phenylhydrazin werden in ein Gemisch von 450 ccm rauchender Salzsäure ($1^1/_2$ Mol.) und 4 Liter Wasser gegossen und durch Einwerfen von Eis gekühlt. Man läßt nun so viel Natriumnitritlösung zufließen, daß überschüssige salpetrige Säure nachweisbar wird. Es wird stets erheblich mehr als 1 Mol. Nitrit verbraucht (etwa 240 g statt 210). Das Phenylhydrazinchlorhydrat löst sich rasch und verwandelt sich sogleich in Diazobenzolimid. Die Hauptmenge des Wassers wird dann durch Abhebern entfernt, das Diazobenzolimid mit Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert.

Ausbeute 240 g.

Eigenschaften: Blaßgelbes Öl von betäubendem, süßlich aromatischem Geruch. Die Dämpfe rufen beim Einatmen leicht Kopfschmerzen hervor. Im Vakuum läßt es sich unzersetzt destillieren (Sdp. 80—85° bei 30—40 mm Druck); bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck explodiert es gewöhnlich. Mit Wasser ist es sehr leicht flüchtig. Spez. Gew. 1,078 bei 23°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslich in Äther.

Diazobenzolsäure,



Phenylnitramin

Diazobenzolsäure kann nach folgender Methode von Bamberger[2]) erhalten werden:

30 g Anilin werden in einer Mischung von 80 ccm konz. Salzsäure und 80 ccm Wasser gelöst. Die auf 0° abgekühlte Lösung wird unter Umrühren allmählich mit 25 g Natriumnitrit, gelöst in 20 ccm Wasser,

[1]) Ber. 35 (1902) 1032 Anm.

[2]) Ber. 27 (1894) 363; 26 (1893) 472.

versetzt. Die Lösung darf auf Zusatz von Natriumacetat keine Spur einer Ausscheidung von Diazobenzol geben, anderenfalls tritt bei der Oxydation Verharzung ein. Man läßt die Diazolösung unter starkem Rühren in dünnem Strahle in eine mit viel Eis gekühlte Lösung von 215 g Ferricyankalium, welche mit 360 g 20proz. Natronlauge versetzt ist, einfließen. Ist für gute Kühlung gesorgt, so entwickelt sich dabei kein Gas und die Lösung bleibt völlig klar. Die Mischung wird unter Eiskühlung sich selbst überlassen, bis kein unverändertes Diazoniumsalz mehr nachweisbar ist; diese Prüfung geschieht am bequemsten mit Hilfe einer ammoniakalischen Lösung von β-naphtholdisulfosaurem Natrium (Rotsalz). Sobald ein Tropfen der Oxydationsflüssigkeit mit dieser Rotsalzlösung keine Färbung mehr erzeugt, säuert man das Reaktionsgemenge mit 30proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung an, bis Kongopapier rein blau gefärbt wird; dann äthert man sofort erschöpfend aus und entzieht der ätherischen Schicht die Diazobenzolsäure durch mehrmaliges Durchschütteln mit starkem Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung wird einige Zeit mit Tierkohle gekocht, durch Eindampfen konzentriert und unter Eiskühlung angesäuert. Hierbei scheidet sich die Diazobenzolsäure als Kristallbrei aus. Sie wird abgesaugt und im Dunkeln auf Tontellern getrocknet. Der geringe Rest, der im Filtrat verbleibt, kann mittels Äther gesammelt werden.

Die Ausbeute an reiner Säure beträgt 55% vom angewendeten Anilin.

Eigenschaften: Weiße, perlmutterglänzende, schuppenförmige Blättchen, welche bei 46—46,5° zu einem farblosen Öl schmelzen. Beim Erkalten erstarrt letzteres wieder kristallinisch. Erhitzt man stärker, so verpufft die Diazobenzolsäure zwischen 97 und 98°. Diazobenzolsäure ist in Wasser, besonders in kaltem, mäßig schwer löslich. Organische Lösungsmittel nehmen sie sehr leicht auf; nur im Ligroin ist die Löslichkeit gering. Alkalien, Alkalikarbonate und Ammoniak lösen Diazobenzolsäure sehr leicht; auf Zusatz von Mineralsäure oder Essigsäure scheiden diese Lösungen die organische Verbindung wieder ab. Diazobenzolsäure rötet Lackmus, ist aber ohne Einfluß auf Tropäolinpapier. Beim Stehen am Licht färbt sie sich allmählich gelbbraun.

Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3{\equiv}P$

Triphenylphosphin kann in einfacher Weise nach folgender Vorschrift von P. Pfeiffer[1]) erhalten werden:

Man stellt aus 5,2 g Magnesium und 34,1 g Brombenzol und Äther eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid her und gibt zu derselben

[1]) Ber. 37 (1904) 4620.

langsam in kleinen Portionen unter guter Kühlung 10 g Phosphortrichlorid. Nach einigen Stunden versetzt man das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, filtriert, äthert mehrmals aus und läßt die ätherischen Schichten verdunsten. Man erhält dann 3—3,5 g Rohprodukt. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Alkohol-Äther wird die Verbindung rein erhalten.

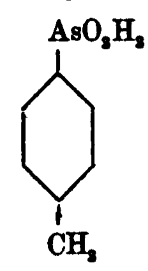
Eigenschaften: Durchsichtige farblose Prismen oder Tafeln vom Schmp. 78,5. Die Substanz siedet im Wasserstoffstrom fast unzersetzt oberhalb 360°. Sie ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, sehr leicht in Äther, etwas schwerer in Alkohol.

Triphenylphosphinoxyd, $(C_6H_5)_3 \equiv P = O$

Man übergießt nach Michaelis und Soden[1]) 5 Teile Triphenylphosphin mit Wasser, fügt 4 Teile Brom hinzu, erwärmt, und kocht dann in einer Porzellanschale so lange mit überschüssiger Natronlauge, bis das am Boden befindliche dunkle Öl vollkommen farblos geworden ist. In kaltes Wasser gegossen erstarrt dieses Öl sogleich zu einer festen weißen Masse, welche durch Auswaschen und Umkristallisieren aus heißem, wässerigem Alkohol gereinigt wird. Die erhaltene Substanz, das Monohydrat des Triphenylphosphinoxyds, wird durch Trocknen bei 100° wasserfrei.

Eigenschaften: Triphenylphosphinoxyd-hydrat bildet farblose Prismen (aus Benzol + Ligroin). Es ist etwas löslich in heißem Wasser, leichter in alkoholhaltigem; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwerer in Äther und Petroläther. Bei 100° geht es schnell in die wasserfreie Verbindung über. Diese schmilzt bei 153,5° und siedet oberhalb 360° unzersetzt.

4-Methylphenylarsinsäure,



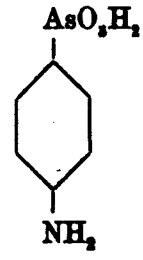
Nach H. Bart[2]): 10,71 g p-Toluidin werden in 100 ccm Wasser und 35 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126) gelöst und diazotiert. Zur Diazo-

[1]) Ann. 229 (1885) 306.
[2]) Ann. 429 (1922) 82.

niumsalzlösung fügt man eine Lösung von 20 g Natriumarsenit in 100 ccm Wasser. Dann läßt man innerhalb 3—4 Stunden unter Rühren 125 ccm n-Natronlauge eintropfen. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade auf etwa 200 ccm eingeengt und das in geringer Menge entstandene harzige Nebenprodukt abfiltriert. Man versetzt das Filtrat mit etwa 7 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,126) und mit Tierkohle, erhitzt zum Sieden und filtriert heiß. Das nahezu farblose Filtrat wird mit 8 ccm Salzsäure (1,126) schwach angesäuert (Indikator: Congo), worauf sich beim Abkühlen die 4-Methylphenylarsinsäure als Kristallbrei in weißen Nadeln ausscheidet. Ausbeute 12 g. Das so erhaltene Präparat ist fast ganz rein. Um es analysenrein zu machen, wird es in fein gepulverter Form mit kaltem Essigester behandelt und dann aus Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Die Säure kristallisiert aus Wasser in weißen langen Nadeln. Beim raschen Erhitzen zersetzt sich die Verbindung oberhalb 300°. In Äthyl- und Methylalkohol löst sich die Säure leichter als in Wasser.

p-Amidophenylarsinsäure,



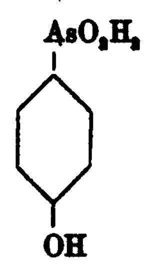
Arsanilsäure

Nach einer Mitteilung von Fichter und Elkind[1]) ist folgendes Verfahren zweckmäßig: Man erhitzt ein Gemisch von 300 g Anilin und 142 g Arsensäure, auf kleine Kölbchen verteilt, 12 Stunden auf 150°. Das Reaktionsgemenge wird dann — noch in heißem, flüssigem Zustand — mit heißem Wasser aus den Kölbchen herausgespült, alkalisch gemacht und durch Wasserdampfbehandlung von unverändertem Anilin befreit. Die Lösung wird dann von Harztröpfchen abfiltriert, mittels Salzsäure genau neutralisiert und durch reichliche Anwendung von Tierkohle entfärbt. Durch Abkühlen der filtrierten Lösung erhält man schneeweiße Kristalle von p-Amidophenylarsinsäure. Ausbeute: 40 g.

Eigenschaften: Nadeln (aus Wasser oder Alkohol), die bei 150° ein Mol. Wasser verlieren, bei 280° sich bräunen ohne zu schmelzen. Wird von Wasser und von Alkohol in der Hitze leicht gelöst, wenig dagegen in der Kälte.

[1]) Ber. 49 (1916) 239.

p-Oxyphenylarsinsäure,



Die Darstellung von Oxyphenylarsinsäure geschieht nach Bertheim[1]) durch Diazotieren von Amidophenylarsinsäure und Verkochen der Diazolösung.

217 g p-Amidophenylarsinsäure werden in 2,5 l Wasser und 81,6 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und bei 0° unter kräftigem Rühren (Turbine) mit 70 g reinem Nitrit, gelöst in 350 ccm Wasser, diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird bei ca. 70° verkocht und darauf bei Siedetemperatur so lange mit aufgeschlämmtem Bariumkarbonat behandelt, bis eine filtrierte Probe schwefelsäurefrei ist. Man saugt vom Bariumsulfat ab und dampft das Filtrat unter Zusatz von 20 g Natriumsulfat (wasserfrei) und Tierkohle nach wiederholter Filtration zur Kristallisation ein.

Ausbeute 70% und darüber.

Zur Reinigung kristallisiert man das rohe phenolarsinsaure Natrium aus verdünntem Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) um; es bildet dann verfilzte weiße Nädelchen, die sich in Wasser leicht lösen.

Die freie Säure läßt sich aus dem Natriumsalz dadurch erhalten, daß man das Salz mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Gemisch im Vakuum zur Trockene bringt und dem Eindampfrückstand mit Alkohol die Oxyphenylarsinsäure entzieht.

Eigenschaften: Die freie Säure kristallisiert aus Aceton in Nadeln vom Schmp. 170—174°. Sie ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Äther. Ihr Natriumsalz kristallisiert gewöhnlich mit $2^1/_2$ Mol. Kristallwasser. Es ist leicht löslich in Wasser; die Lösung reagiert neutral.

[1]) Ber. 41 (1908) 1854.

3-Nitro-4-oxyphenyl-arsinsäure,

AsO_3H_2 — Benzolring — NO_2 — OH

Zur Darstellung dieser Säure verfährt man nach Benda und Bertheim[1]) folgendermaßen:

Man trägt 144 g Mononatriumsalz der p-Oxyphenylarsinsäure, das sorgfältig auf dem Wasserbad getrocknet ist, portionsweise in 450 ccm konz. Schwefelsäure ein und hält dabei durch eine Kältemischung die Temperatur sehr tief. Dann läßt man unter fortgesetztem Rühren und Kühlen die theoretisch erforderliche Menge Salpetersäure (39 ccm vom spez. Gew. 1,4), vermischt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, eintropfen, wobei man sehr darauf zu achten hat, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Ist die Nitriersäure zugegeben, so läßt man (unter ständigem Rühren) die Temperatur im Verlauf von mehreren Stunden auf etwa + 10° steigen und gießt das Reaktionsgemisch dann in 2250 ccm Wasser. Nach 24—48stündigem Stehen wird die abgeschiedene Nitroverbindung abgesaugt, mit gesättigter Kochsalzlösung annähernd schwefelsäurefrei, dann mit Wasser salzfrei gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Ausbeute: 65—70% der Theorie.

Vollkommen rein wird die Verbindung durch Umkristallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhalten.

Eigenschaften: Fast weiße, ährenartig gruppierte Gebilde oder derbe, bernsteinfarbene Prismen, die sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung zersetzen. Die Substanz löst sich in heißem Wasser mit gelber Farbe; bei Zusatz von Mineralsäuren verschwindet die Farbe fast ganz. Die Verbindung ist ferner leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig; sie ist nicht löslich in Äther und Essigester. In Alkalien löst sich die Säure mit intensiv gelber Farbe.

[1]) Ber. 44 (1911) 3446.

3-Amido-4-oxyphenyl-1-arsinsäure,

$$\begin{array}{c} AsO_3H_2 \\ | \\ C_6H_3{-}NH_2 \\ | \\ OH \end{array}$$

Die partielle Reduktion von Nitrooxyphenylarsinsäure zur Amidoverbindung läßt sich nach P. Ehrlich und A. Bertheim[1]) mittels Natriumamalgam in folgender Weise ausführen:

Eine Lösung von 31,6 g Nitrooxyphenylarsinsäure (s. oben) in 600 ccm Methylalkohol wird mit 840 g 4proz. Natriumamalgam am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Nun destilliert man den Alkohol möglichst vollständig ab, nimmt den Rückstand mit 120 ccm Wasser auf, trennt vom Quecksilber und versetzt mit 150 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Am nächsten Tag wird von ausgeschiedenen Verunreinigungen, Kochsalz usw. abgesaugt, das Filtrat mit Tierkohle gekocht und nach abermaligem Filtrieren mit zehnfach normaler Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit gegen Congo nicht mehr sauer, gegen Lackmus aber noch stark sauer reagiert. Hiebei beginnt die Amidooxyphenylarsinsäure sich schön kristallinisch abzuscheiden. Zur Vervollständigung der Fällung fügt man noch ca. 25 ccm Eisessig hinzu, saugt nach völligem Erkalten das — meist etwas gefärbte — Produkt ab, wäscht mit Wasser kochsalzfrei und trocknet im Exsikkator.

Ausbeute bis zu 87% der Theorie.

Die Substanz läßt sich nicht gut umkristallisieren. Um sie analysenrein zu erhalten verfährt man deshalb folgendermaßen: Man löst 2,3 g in 20 ccm Wasser und 5,2 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12), kocht kurz mit Tierkohle auf und fällt das Filtrat mit 5,5 g kristallisiertem Natriumacetat, gelöst in 10 ccm Wasser. Das so erhaltene Produkt ist fast weiß. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Eigenschaften: Kristallpulver, welches sich oberhalb 170° allmählich unter Dunkelfärbung ohne eigentlichen Schmelzpunkt zersetzt. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem; auch in organischen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr schwer löslich. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch die äquivalente Menge Mineralsäure wieder abgeschieden; im Überschuß der letzteren geht sie wieder in Lösung.

[1]) Ber. 45 (1912) 757.

3-Amido-4-oxyphenylarsenoxyd,

AsO
|
(Benzolring)—NH_2
|
OH

Die Darstellung dieser Verbindung wird nach P. Ehrlich und A. Bertheim[1]) zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt:

46,8 g Amidophenolarsinsäure (s. dort) werden in 360 ccm Wasser und 208 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) gelöst; dazu fügt man 10 g Jodkalium und leitet bei gewöhnlicher Temperatur schweflige Säure in mäßigem Strom bis zur annähernden Sättigung ein. Unter Rühren und guter Kühlung fügt man dann tropfenweise konz. Ammoniak zu, bis die Reaktion eben deutlich alkalisch wird. Ein Teil des Reaktionsproduktes ist nun bereits abgeschieden. Zur Vervollständigung der Ausbeute setzt man noch 220 g Kochsalz zu und rührt gut durch; dann saugt man den Niederschlag ab. Will man ihn auf Salvarsan verarbeiten, so trocknet man ihn, ohne vorher auszuwaschen. (Die Gehaltsbestimmung kann durch Titration mit Jod in schwach salzsaurer Lösung rasch erfolgen.)

Will man die Verbindung in reinem Zustand haben, so ist es zweckmäßig, sie in Form ihres Chlorhydrates zu isolieren. Dies kann in folgender Weise geschehen: 18,1 g rohes Amidooxyphenylarsenoxyd (entsprechend 9,95 g reiner Substanz = 0,05 Mol) werden mit 40 ccm absolutem Alkohol verrührt und unter Nachspülen mit 12 ccm absolutem Alkohol vom Unlöslichen abgesaugt. Zum Filtrat setzt man 420 ccm absoluten Äther und filtriert von geringen dabei ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Zu der klaren Flüssigkeit läßt man jetzt unter Rühren und Kühlen im Kältegemisch 165 ccm absoluten Äther zutropfen, dem zuvor die berechnete Menge alkoholischer Salzsäure (0,05 Mol HCl) zugesetzt wurde. (Überschuß von Chlorwasserstoff ist zu vermeiden, weil durch ihn die Gruppe —AsO in —$AsCl_2$ verwandelt würde.) Dabei scheidet sich das Chlorhydrat als weißer, pulveriger Niederschlag ab, der abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 8,1 g (ca. 63% der Theorie). Das Produkt enthält Kristallalkohol.

Eigenschaften: Die Base ist mit neutraler Reaktion ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol. Sie löst sich ferner leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien und in Säuren.

[1]) Ber. 45 (1912) 759.

Salvarsan,

As=As

$-NH_2 \cdot HCl$ $-NH_2 \cdot HCl$

OH OH

Dichlorhydrat des 3,3'-Diamido-4,4'-dioxy-arsenobenzol

Zur Darstellung von Salvarsan kann man nach P. Ehrlich und A. Bertheim[1]) einen der folgenden Wege einschlagen:

1. Darstellung durch Totalreduktion der 3-Nitro-4-oxyphenyl-1-arsinsäure. Ein emailliertes Gefäß von ca. 30 l Fassungsvermögen ist mit Rührer und Thermometer versehen und hängt in einem größeren Behälter, der als Wasserbad dient. In das Reaktionsgefäß kommen 13 l Wasser und 513 g kristallisiertes Magnesiumchlorid. Hierzu fügt man unter Rühren 2950 g Natriumhydrosulfit (80proz.) hinzu und unmittelbar nachher eine kalte Lösung von 197 g 3-Nitro-4-oxyphenylarsinsäure (0,75 Mol) in 4,5 l Wasser und 135 ccm 10fach-normaler Natronlauge. Das Reaktionsgefäß wird nun lose mit einem Holzdeckel bedeckt und das Wasserbad mit einem starken Fletscherbrenner derart geheizt, daß die Temperatur im Reaktionsraum stets 55 bis 60° beträgt. Alsbald entsteht ein mikrokristallinischer, gelber Niederschlag, dessen Menge allmählich zunimmt. Die Reduktion gilt als beendet, wenn sich eine filtrierte Probe beim Erhitzen nicht mehr oder nur noch ganz schwach trübt, ein Punkt, der gewöhnlich nach $1^1/_2$—2 Stunden erreicht wird. Während der ganzen Dauer der Operation ist für energisches Rühren Sorge zu tragen. Die fertig reduzierte Masse wird nun auf eine Nutsche gebracht und schließlich abgepreßt. Man erhält so ein rohes Diamidodioxyarsenobenzol, das noch durch anorganische Substanzen, welche Asche geben, durch schweflige Säure sowie durch geringe Mengen am Arsen geschwefelter Substanzen verunreinigt ist. Diese Beimengungen werden entfernt und zugleich wird das Präparat in eine wasserlösliche, unter den entsprechenden Vorsichtsmaßregeln haltbare Form gebracht, indem man die Rohbase in das Dichlorhydrat überführt. Man löst den noch feuchten Niederschlag (s. oben) in 1700 ccm Methylalkohol und der berechneten Menge methylalkoholischer Salzsäure und fällt mit Äther in der im Abschnitt 2 beschriebenen Weise.

Ausbeute im Durchschnitt 145 g (ca. 82% der Theorie).

Das fertige Präparat wird sofort in hochevakuierte oder in mit einem indifferenten Gase gefüllte Röhrchen eingeschmolzen.

[1]) Ber. 45 (1912) 761.

2. Darstellung aus Amidooxyphenylarsenoxyd. 9,05 g rohes Amidophenolarsenoxyd (entsprechend 4,98 g reiner Substanz, d. i. 0,025 Mol) werden in 30 ccm Wasser und 32 com $^2/_1$ n-Essigsäure gelöst und mit 28,8 g 4proz. Natriumamalgam versetzt. Unter gelegentlichem Schütteln läßt man bei Zimmertemperatur stehen, wobei sich ein gelber Niederschlag ausscheidet. Wenn das Amalgam verbraucht ist, fügt man wieder 25 ccm $^2/_1$ n-Essigsäure und 28,8 g Natriumamalgam zu und wiederholt dies dann noch einmal. Eine filtrierte Probe gibt dann mit ein wenig Hydrosulfit keine Reaktion mehr. Der Niederschlag wird nun abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, abgepreßt und in 60 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach Zusatz der theoretischen Menge methylalkoholischer Salzsäure (0,025 Mol HCl) filtriert man die entstandene Lösung und rührt sie in 700 ccm stark gekühlten Äthers ein. (Alle dies Operationen sind unter möglichst vollständigem Luftabschluß auszuführen.) Dabei fällt das Chlorhydrat des Diamidodioxyarsenobenzols als feiner, mikrokristallinischer, fahlgelber Niederschlag aus. Die Substanz wird abgesaugt, mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Ausbeute 3,3 g (56% der Theorie).

Das so dargestellte Produkt enthält Kristall-Methylalkohol.

Eigenschaften: Salvarsan ist fahlgelbes, mikrokristallinisches Pulver; sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, wenig löslich in Äthylalkohol, sehr wenig in Eisessig, Aceton, Äther, konz. Salzsäure. Die wässerige Lösung reagiert sauer. Die Verbindung ist sehr oxydabel und geht, der Luft ausgesetzt, in Amidooxyphenylarsenoxyd über. Die wässerige Lösung der Verbindung ist auch bei vollkommenem Luftausschluß sehr veränderlich.

Diphenylarsinsäure, $(C_6H_5)_2AsO_2H$

Nach H. Bart[1]) wird folgendermaßen verfahren:

9,3 g Anilin werden in 400 ccm Wasser suspendiert, mit 35 ccm Salzsäure (1,126) in Lösung gebracht und in üblicher Weise diazotiert. Zu der Diazolösung wird unter gutem Rühren eine Lösung von 17 g Phenylarsenoxyd in 180 ccm n-Natronlauge unter Rühren zugefügt. (Das Phenylarsenoxyd wird am besten dadurch erhalten, daß Phenylarsinsäure in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Jodwasserstoff mit schwefliger Säure behandelt wird. Das in Wasser schwer lösliche Phenylarsenoxyd scheidet sich in Form einer weißen Masse aus, welche durch Umkristallisieren aus Äther oder Essigester gereinigt wird.) Beim Vermischen der Lösungen tritt sofort die unter Stickstoffentwicklung

[1]) Ann. 429 (1922) 100.

verlaufende Reaktion ein. Bis zu ihrer Beendigung werden im Laufe von etwa 2 Stunden noch 100 ccm n-Natronlauge zugegeben. Zur Abscheidung der entstandenen Nebenprodukte wird mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion (gegen Congopapier) versetzt, mit Tierkohle aufgekocht und heiß filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat die Diphenylarsinsäure aus. Die Bildung der kristallinischen Ausscheidung dieses Körpers ist daran gebunden, daß man die in geringer Menge gebildeten kristallisationshemmenden Nebenprodukte mit Tierkohle recht vollständig entfernt hat. Aus der Mutterlauge kann durch Einengen noch etwas Diphenylarsinsäure gewonnen werden. Zur vollkommenen Reinigung wird die Substanz aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert.

Eigenschaften: Diphenylarsinsäure ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich; sie kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, langen prismatischen Nadeln vom Schmp. 178°.

Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3{\equiv}As$

Zur Darstellung von Triphenylarsin eignet sich folgende Vorschrift von P. Pfeiffer [1]):

Aus 4,1 g Magnesium und 26 g Brombenzol wird eine absolut ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid hergestellt. Dieselbe wird allmählich mit 10 g Arsentrichlorid versetzt. Nach einigen Stunden fügt man Wasser hinzu, säuert mit Salzsäure an, hebt die ätherische Schicht ab und äthert die wässerige Flüssigkeit noch einige Male aus. Die vereinigten ätherischen Lösungen trocknet man mit Chlorcalcium. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt das Triphenylarsin. Um es gut in kristallisierter Form zu erhalten, löst man es in wenig Benzol und bringt aus durch Zusatz von Alkohol zur Abscheidung. — Ausbeute 9,5 g (im Maximum).

Eigenschaften: Schöne, große rhombische Tafeln vom Schmp. 57°. Die Verbindung siedet im Kohlensäurestrom unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. unlöslich in Wasser. Vereinigt sich leicht mit Chlor zu Triphenylarsinchlorid, $(C_6H_5)_3AsCl_2$.

Triphenylstibin, $(C_6H_5)_3{\equiv}Sb$

Triphenylantimon

P. Pfeiffer [1]) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung von Triphenylstibin: Aus 20 g Brombenzol, 3 g Magnesium und absolutem Äther wird eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid bereitet. Zu der-

[1]) Ber. 37 (1904) 4621.

selben fügt man 9 g Antimonchlorid. Dann wird $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und die erkaltete Lösung mit Eis and Wasser versetzt. (Zusatz von Mineralsäure veranlaßt Komplikationen.) Aus der ätherischen Schicht kristallisieren nach dem Verdunsten im Exsikkator kompakte, durchsichtige, farblose Kristalle von reinem Triphenylstibin. — Ausbeute ungefähr 5,5 g.

Eigenschaften: Farblose, durchsichtige Tafeln vom Schmp. 46—48°. Läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwerer in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Halogenen.

Silicium-diphenyl-methylen,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > Si = CH_2$$

Diphenylmethylen-monosilan

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht in der Weise, daß man nach der Grignardschen Reaktion durch Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf Siliciumtetrachlorid Diphenyldichlorsilikomethan, $(C_6H_5)_2SiCl_2$, darstellt, dieses mittels Magnesiumjodmethyl in Diphenylmethylsilicylchlorid $(C_6H_5)_2Si(CH_3)Cl$, überführt, daraus das Silicol darstellt und dieses endlich durch Wasserabspaltung in das Endprodukt verwandelt.

Nach Schlenk und Renning[1]) gestaltet sich das Verfahren folgendermaßen: 50 g Brombenzol (2 Mol) werden mit 12 g Magnesiumspänen in absolutem Äther in Reaktion gebracht. Wenn sich die Grignardsche Verbindung gebildet hat, läßt man in einer Portion 20 g Siliciumtetrachlorid (1 Mol) zufließen. Wenn die lebhafte Reaktion vorüber ist, bleibt die Flüssigkeit über Nacht stehen; am andern Tag wird sie noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Zu der wieder erkalteten Lösung fügt man eine ätherische Methylmagnesiumjodidlösung (aus 30 g Jodmethyl) tropfenweise hinzu. Nach 5stündigem Kochen am Rückflußkühler wird mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben und getrocknet. Dann wird destilliert. Der Hauptteil des nach dem Übertreiben des Äthers verbleibenden flüssigen Rückstandes geht zwischen 260 und 275° über. Dieser durch wenig freies Jod noch rötlich gefärbte Anteil wird mit Natronlauge durchgeschüttelt, wieder mit Äther aufgenommen, getrocknet und wiederum destilliert. Zwischen 266 und 268° (bei 720 mm Druck) geht reines Sili-

[1]) Ann. 394 (1912) 222.

cium-diphenyl-methylen vollkommen farblos über.

Eigenschaften: Die Verbindung bildet eine farb- und geruchlose Flüssigkeit, welche sich vollkommen unzersetzt destillieren läßt. Ihre Lösung entfärbt weder Brom, noch wird sie von alkalischer Permanganatlösung in der Kälte angegriffen.

Zinntetraphenyl, $(C_6H_5)_4{\equiv}Sn$

Nach Pfeiffer und Schurmann[1]) erhält man Zinntetraphenyl in befriedigender Ausbeute nach folgender Methode:

Eine aus 20 g Brombenzol und 3 g Magnesium bereitete Grignardsche Lösung wird tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 g Zinntetrachlorid versetzt. Man kocht dann etwa 2 Stunden lang am Rückflußkühler, oder man läßt etwa 1 Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerlegt das Reaktionsprodukt mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Der in großer Menge abgeschiedene weiße, pulvrige, in Äther schwer lösliche Körper wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Er schmilzt bei etwa 192° und besteht vorwiegend aus Tetraphenylzinn. Durch Umkristallisieren aus Pyridin erhält man reines, in Nadeln kristallisiertes Tetraphenylzinn.

Ausbeute an vollständig reinem Produkt: 57% der Theorie.

Eigenschaften: Glänzende, farblose prismatische Nadeln vom Schmp. 220° (nach Polis 225—226°). Siedet oberhalb 420°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol und Eisessig.

Bleitetraphenyl, $(C_6H_5)_4{\equiv}Pb$

Zur Darstellung von Bleitetraphenyl verfährt man nach Pfeiffer und Truskier[2]) zweckmäßig folgendermaßen: Man versetzt eine aus 25 g Brombenzol und 3,1 g Magnesium hergestellte ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid bei Zimmertemperatur mit 12 g Bleichlorid (in kleinen Portionen). Dann erhitzt man das Reaktionsgemisch etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade, oder man läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln 1—2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf zerlegt man das Reaktionsprodukt mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die in großer Menge abgeschiedene, pulvrige, in Äther schwer lösliche, graue Masse wird abgesaugt und mit Benzol ausgekocht. Beim Abkühlen oder beim Verdunsten des Benzols scheidet sich das Tetraphenylblei in weißen Nadeln ab. Einmaliges Umkristallisieren genügt, um ein völlig reines Produkt zu erhalten.

---

[1]) Ber. 37 (1904) 321.

[2]) Ber. 37 (1004) 1126.

Ausbeute etwa 6,5 g.

Eigenschaften: Weiße Nadeln vom Schmp. 224—225°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich oberhalb 270°.

Quecksilberdiphenyl, $(C_6H_5)_2Hg$

I. Darstellung aus Brombenzol und Natriumamalgam

Nach Dreher und Otto[1]) mischt man Brombenzol mit dem gleichen Volumen Xylol, setzt einen Überschuß von teigigem Natriumamalgam zu und erhitzt im Ölbade am Rückflußkühler 12—18 Stunden zum Sieden[2]). Nach Ablauf dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Der Kolben enthält dann außer metallischem Quecksilber und ausgeschiedenem Bromnatrium das Quecksilberdipheuyl teils gelöst, teils abgeschieden. Man fügt, um das Quecksilberdipheuyl vollends zu lösen, etwas Benzol hinzu und filtriert dann die siedende Lösung unter Anwendung eines Heißwassertrichters. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich bereits ein Teil der Verbindung in Kristallen ab. Die Mutterlauge gibt, nachdem man das Lösungsmittel durch Destillation bis zur Erreichung des Siedepunkts 160° entfernt hat, noch eine zweite reichliche, aber weniger reine Menge der Verbindung.

Man reinigt das Produkt durch Pressen zwischen Papier und wiederholtes Umkristallisieren. Anfangs, um einen braunen harzigen Körper zu entfernen, welcher der Verbindung hartnäckig anhängt, benutzt man dazu möglichst wenig heißes Benzol, schließlich absoluten Alkohol.

II. Darstellung aus Phenylmagnesiumbromid und Quecksilberchlorid

Pfeiffer und Truskier[3]) geben folgende Vorschrift: Aus 25 g Brombenzol und 3,1 g Magnesiumband wird eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid hergestellt; zu derselben setzt man 13 g Quecksilberchlorid. Hat man das Gemenge etwa 1 Stunde lang gekocht, so fügt man Wasser, verdünnte Salzsäure und außerdem noch Äther hinzu — letzteren, um alles Quecksilberdipheuyl in Lösung zu bringen. Nach dem Trocknen der ätherischen Schicht wird der Äther abdestilliert, worauf das Diphenylquecksilber in weißen Nadeln vom Schmp. 120° zurückbleibt. Einmaliges Umkristallisieren genügt, um ein reines Produkt zu erhalten.

---

[1]) Ann. 154 (1870) 94.

[2]) Zusatz einer geringen Menge Essigester (1/10 des Gewichtes vom Brombenzol) beschleunigt die Reaktion außerordentlich, so daß sie schon nach wenigen Stunden beendet ist.

[3]) Ber. 37 (1904) 1127.

Ausbeute etwa 7,5 g.

Eigenschaften: Weiße, asbestartige, spröde Nadeln vom Schmp. 121—122°. Destilliert weit oberhalb 300° unter teilweiser Zersetzung. Die Verbindung ist mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol, schwerer in Äther und siedendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Quecksilberdibenzyl,

$$Hg\begin{cases} CH_2 \cdot C_6H_5 \\ CH_2 \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Zur Darstellung von Quecksilberdibenzyl werden nach P. Wolff[1]) 3,8 g Magnesium in Spänen mit 20 g Benzylchlorid und 130 g trockenem Äther übergossen. Die Reaktion wird durch etwas Jod eingeleitet; wenn sie beendet ist, werden unter häufigem Umschütteln des Kolbens 21,4 g völlig trockenen, fein zerriebenen Quecksilberchlorids eingetragen. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wird der Kolbeninhalt mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Außerdem fügt man noch eine größere Menge Äther hinzu, um alles gebildete Quecksilberdibenzyl aufzunehmen. Die ätherische Lösung wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und dann zum halben Volumen destilliert. Es scheidet sich nach kurzem Stehen das Quecksilberdibenzyl in Kristallen aus. Sie werden abgesaugt und durch Waschen mit Äther von gleichzeitig gebildetem Dibenzyl befreit. Zur völligen Reinigung kristallisiert man das Quecksilberdibenzyl noch aus heißem Alkohol um.

Eigenschaften: Lange, spröde, glänzende, weiße Nadeln, die bei 111° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Verbindung in Quecksilber und Dibenzyl.

Anthranil,

N, O, CH oder N, O, C, H

Zur Darstellung von Anthranil löst man nach Friedländer und Henriques[2]) o-Nitrobenzaldehyd in 2—3 Teilen Eisessig und setzt unter gelindem Erwärmem Zinngranalien hinzu. Es tritt eine lebhafte

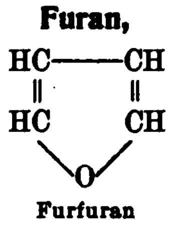
[1]) Ber. 46 (1913) 64.

[2]) Ber. 15 (1882) 2105.

Reaktion ein, so daß sich die Flüssigkeit ohne äußere Wärmezufuhr durch allmählichen Zusatz von Zinn im Kochen erhalten läßt. Nach Beendigung der Reduktion neutralisiert man mit Soda und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit. Das Anthranil geht dann als leicht flüchtiges Öl mit über. Die Reduktion verläuft unter den angegebenen Bedingungen glatt und nahezu quantitativ, und das Reaktionsprodukt ist nach einmaliger Wasserdampfdestillation chemisch rein.

Eigenschaften: Farbloses, leicht bewegliches Öl, das bei —18° noch nicht erstarrt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem; leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Solventien. Es besitzt einen eigentümlichen, zugleich an Pflanzenbasen und an Benzaldehyd erinnernden Geruch. An der Luft und am Licht färbt es sich allmählich braun und verharzt. Bei 210° beginnt es unter starker Zersetzung zu sieden.

Furan,



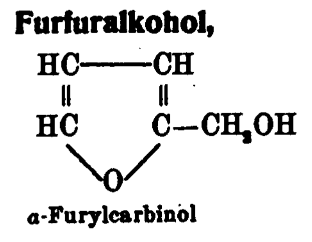
Furfuran

Man erhitzt nach Freundler[1]) Brenzschleimsäure (s. S. 738) in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden lang auf 260—275°. Da in den Röhren ein starker Druck entsteht, so darf man nur 6—7 g in jeder Röhre einschließen. Das Reaktionsprodukt wird unter Anwendung eines gut wirkenden Kühlers destilliert.

Ausbeute quantitativ.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit; Sdp. 31,4—31,6° bei 756 mm Druck. Spez. Gew. 0,9444 bei 15°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Furfuralkohol,



α-Furylcarbinol

Die Darstellung von Furfuralkohol erfolgt nach E. Erdmann[2]) am besten folgendermaßen:

100 g alkoholisch gereinigtes Ätznatron werden in einem Porzel-

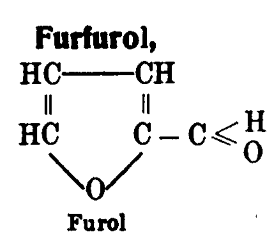
[1]) Compt. rend. **124** (1897) 1159.

[2]) Ber. **35** (1902) 1855.

lanbecher in 200 ccm Wasser gelöst. Das Gefäß mit der warmen Lösung wird in Eiswasser gestellt. Sobald die Temperatur auf 35° gesunken ist, läßt man aus einem Tropftrichter 200 ccm frisch destilliertes Furfurol unter gutem Rühren eintropfen. Nach wenigen Minuten beginnt die Abscheidung von brenzschleimsaurem Natrium; die Flüssigkeit verwandelt sich bald in einen dicken, gelblichen Kristallbrei, während die Temperatur auf 40—50° steigt. Man reguliert das Zutropfen des Furfurols so, daß im Laufe von 20 Minuten 200 ccm eingelaufen sind, ohne daß die Temperatur über 50° steigt. Ist alles Furfurol eingetragen, so nimmt man das Gefäß auf dem Eiswasser heraus und setzt das Rühren noch $^1/_4$ Stunde lang fort. Die Temperatur fällt dabei sehr allmählich auf 30°. Man läßt völlig erkalten, fügt 150 ccm Wasser hinzu, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und bringt sie in einen Literkolben, welcher in ein 145° gehaltenes Ölbad gesenkt wird. Mit Wasserdampf werden 1500 ccm Destillat abgeblasen. Aus diesem Destillat wird durch Auflösen der halben Gewichtsmenge Kaliumkarbonat der größte Teil des Furfuralkohols ausgesalzen; ein Rest kann noch durch Ausschütteln mit Äther daraus gewonnen werden. Das Rohöl (127 g) wird mit dem halben Volumen gesättigter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, die obere Schicht nach erfolgter Klärung abgehoben, mit festem Kaliumkarbonat behandelt, filtriert und aus dem Wasserbade bei 18 mm Druck destilliert. Ein geringer Vorlauf, hauptsächlich Wasser, wird gesondert aufgefangen; dann stellt sich das Thermometer auf 80° ein, und der Furfuralkohol geht bei dieser Temperatur völlig konstant bis zum letzten Tropfen als wasserhelle Flüssigkeit über. — Ausbeute 103 g (87% der Theorie).

Eigenschaften: Wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, charakteristischem Geruch. Sdp. 170—171° bei 758 mm Druck, 80° bei 18 mm, 68—69° bei 10 mm. In reinem, trockenem Zustand bei Luftabschluß vollkommen haltbar. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die wässerige Lösung ist nicht haltbar. Der Alkohol ist sehr empfindlich gegen Mineralsäure; konz. Salzsäure zersetzt ihn sofort in der Kälte unter totaler Verharzung.

Furfurol,



Furol

Zur Darstellung von Furfurol werden nach Schwanert[1]) 100 Teile Kleie mit einem Gemisch von 100 Teilen konz. Schwefelsäure

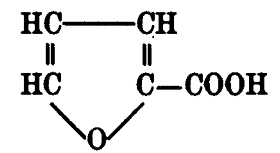
[1]) Ann. 116 (1860) 258.

und 300 Teilen Wasser vermengt. Die Flüssigkeit wird dann soweit abgedampft, bis die Menge des Destillats gleich ist derjenigen des angewandten Wassers. Dabei tritt zuletzt eine starke Entwicklung von schwefliger Säure auf. Das wässerige Destillat wird mit Soda neutralisiert, dann mit Kochsalz gesättigt und auf etwa $^2/_3$ eingedampft. Das erhaltene Destillat wird wiederum mit Kochsalz gesättigt und dann mit Äther extrahiert. Der Äther hinterläßt beim Verdampfen das Furfurol als gefärbtes Öl, das durch Destillation gereinigt wird.

Ausbeute 2,5—3,5% der angewandten Menge Kleie.

E i g e n s c h a f t e n: Ähnlich wie Benzaldehyd und Zimtaldehyd riechende Flüssigkeit vom Sdp. 161°. Spez. Gew. 1,1594 bei 20°. Löslich in 11 Teilen Wasser bei 13°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Äther.

Brenzschleimsäure,



Furan-α-carbonsäure

Die Darstellung von Brenzschleimsäure geschieht nach V o l h a r d[1]) zweckmäßig in folgender Weise: 9,6 g Furfurol werden mit einer Lösung von 26 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Wasser vermischt und allmählich mit einer Lösung von 10,5 g Permanganat in 400 ccm Wasser versetzt. Durch entsprechendes Kühlen des Reaktionsgemisches hat man dafür zu sorgen, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt.

Ist die angegebene Menge Permanganat zugesetzt, so wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um den Niederschlag von Mangandioxyd etwas kompakter zu machen; dann wird filtriert und mit kochendem Wasser nachgewaschen.

Das Filtrat ist gelb bis braun und wird bei dem nun vorzunehmenden Eindampfen dunkler, zuletzt undurchsichtig schwarzbraun. Die auf ein kleines Volumen eingeengte Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die rohe Brenzschleimsäure als schwarzbraune, kristallinische Masse. Ausbeute: gegen 80% der Theorie.

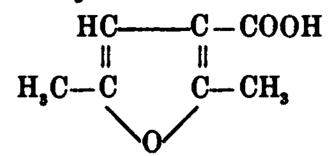
Die Reinigung der Verbindung geschieht am besten durch Sublimation in einem Luftstrom bei vermindertem Druck. Man bringt die Substanz zwischen Asbestpfropfen in ein Glasrohr, das durch ein Luftbad erhitzt werden kann. Das eine Ende des Rohrs steht mit einer Vor-

[1]) Ann. 261 (1891) 379.

lage und einer daran angeschlossenen Luftpumpe in Verbindung, das andere trägt mittels eines Gummistopfens ein Glasröhrchen, über das ein mit Quetschhahn versehener Gummischlauch gezogen ist. Man stellt das Luftbad auf 130—140° ein und reguliert den Luftzutritt mittels des Quetschhahns so, daß in der Röhre ein Druck von 50—60 mm herrscht. Unter diesen Versuchsbedingungen sublimiert die Brenzschleimsäure in langen weißen Nadeln.

Eigenschaften: Farblose Nadeln oder Blätter vom Schmp. 132—134°. Sdp. 230—232°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. 100 Teile Wasser bei 0° 2,7 Teile, bei 100° 25 Teile.

2,5-Dimethylfuran-3-carbonsäure,



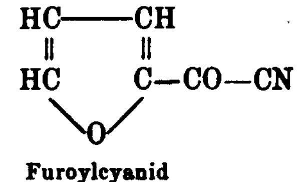
Pyrotritarsäure; Uvinsäure

Nach Böttinger[1]) wird das Gemisch von 1 Teil Brenztraubensäure, 1 Teil wasserfreiem Natriumacetat und 2 Teilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden auf 140° erhitzt, das dunkle Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und die gelb gefärbte Flüssigkeit, auf der viel Öl schwimmt, so lange mit Soda gekocht, bis das Öl verschwunden ist. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Schwefelsäure angesäuert, worauf sich die Dimethylfurancarbonsäure ausscheidet.

Ausbeute 20% und mehr vom Gewicht der Brenztraubensäure.

Eigenschaften: Nadeln (aus heißem Wasser) oder kurze dicke Säulen (aus Äther). Schmp. 135°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimiert schon unterhalb des Schmelzpunktes. Löslich in 400 Teilen siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Äther.

Furoylameisensäurenitril,



Furoylcyanid

Man verfährt nach E. Fischer und F. Brauns[2]) folgendermaßen: 38 g Brenzschleimsäurechlorid (aus Brenzschleimsäure und

[1]) Ber. 13 (1880) 1969. — [2]) Ber. 46 (1913) 893.

Thionylchlorid bereitet) werden in 200 ccm reinem trockenem Äther gelöst und mit 10 g wasserfreier Blausäure versetzt. Zu der durch Eis gekühlten Lösung fügt man tropfenweise 30 g Pyridin. Die Flüssigkeit trübt sich bei Zusatz des Pyridins, färbt sich gelb und scheidet bald Kristalle von Pyridinchlorhydrat ab. Nach Beendigung des Pyridinzusatzes läßt man noch $^1/_2$ Stunde stehen, gießt dann die ätherische Lösung vom Niederschlag ab, schüttelt sie zur Entfernung von überschüssigem Pyridin 2mal mit stark verdünnter Salzsäure, zum Schluß noch einmal mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und verdampft den Äther unter vermindertem Druck. Das zurückbleibende gelbbraune Öl, welches bei niederer Temperatur erstarrt, wird sofort bei geringem Druck destilliert. Bei 0,15 mm geht gegen 32° eine farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage kristallisiert. Diese kleinkristallinische Masse verwandelt sich nach kurzer Zeit in schöne, große, wasserhelle, meist sechseckige Tafeln.

Ausbeute 21 g (60% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Kristalle, welche bei 25° zu einem stark lichtbrechenden Öl schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol. Kann aus der Lösung in warmem Ligroin bei darauffolgender guter Abkühlung wieder kristallisiert erhalten werden.

Furoylameisensäure,

```
HC——CH
||    ||
HC    C—CO—COOH
  \  /
   O
```

Nach E. Fischer und F. Brauns[1]) werden 15 g Furoylcyanid in 100 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) durch Schütteln gelöst. Diese Lösung läßt man bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen. Sie färbt sich dabei rotbraun und scheidet viel Ammoniumchlorid ab. Man verdünnt mit 100 ccm Wasser und extrahiert wiederholt mit Äther. Beim Verdampfen bleibt die Säure als schwach gelbbraunes Pulver zurück. Da sich die Verbindung wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser nur schwer ausäthern läßt, kann man, um den Rest noch zu gewinnen, die salzsaure Lösung unter 15—20 mm Druck zur Trockene verdampfen und den braunen Rückstand nochmals ausäthern.

Die Gesamtausbeute beträgt etwa 13 g (75% der Theorie).

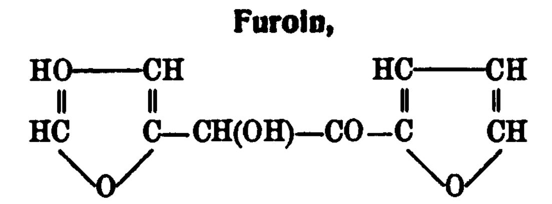
Zur Reinigung wird die Säure in Essigester mit Tierkohle gekocht, das Filtrat mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und in einer

[1]) Ber. 46 (1913) 894.

Kältemischung abgekühlt. Die Säure fällt dabei in farblosen, sehr feinen mikroskopischen Nädelchen aus. Bei langsamem Verdunsten der Lösung erhält man ziemlich große, vielfach warzenförmig verwachsene Nadeln.

Eigenschaften: Farblose Nadeln, die gegen 89° zu sintern beginnen und bei 94—95° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther. In warmem Benzol und Toluol löst sich die Säure leicht; beim Erkalten kristallisiert sie wieder aus.

Furoin,



Nach E. Fischer[1] wird eine Lösung von 40 Teilen Furfurol in 30 Teilen Alkohol und 80 Teilen Wasser mit 4 Teilen Cyankalium (95proz.) 30 bis 40 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich rotbraun und scheidet beim Erkalten eine rötlich gefärbte Kristallmasse ab. Dieselbe wird nach dem Filtrieren und Auswaschen mit Wasser zur Entfernung der farbigen Produkte wiederholt mit kleinen Mengen kalten Alkohols angerührt und jedesmal durch Absaugen von der dunkelbraunen Mutterlauge befreit.

Es bleibt schließlich eine schwach gelbe Masse, welche zwischen Fließpapier gepreßt und in wenig siedendem Toluol gelöst wird. Versetzt man die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol, so scheidet sich das Furoin beim Erkalten fast vollständig in wenig gefärbten Kristallen ab.

Ausbeute ca. 25% des angewandten Furfurols.

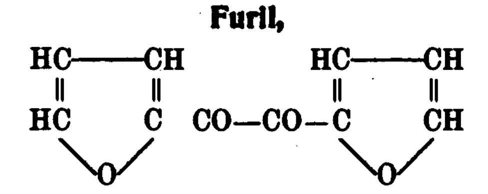
Die letzten Spuren des gelben Farbstoffs, welcher den Kristallen hartnäckig anhaftet, lassen sich durch Umkristallisieren schwer entfernen. Man destilliert das Präparat, wenn man es in ganz reiner Form benötigt, in einem Kohlensäurestrom und kristallisiert dann nochmals aus einem Gemisch von Toluol und Wasser um.

Eigenschaften: Feine Prismen, die bei 135° schmelzen. Destilliert bei Luftabschluß unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser und Äther, viel leichter in warmem Alkohol, noch leichter in Toluol. Konz. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe, die beim Erwärmen in Braunrot übergeht.

---

[1]) Ann. 211 (1882) 218.

Furil,



Nach E. Fischer[1]) wird 1 Teil Furoin in 12 Teilen heißem Alkohol gelöst und die beim raschen Erkalten abgeschiedene feine Kristallmasse durch Zusatz von möglichst wenig Natronlauge abermals in Lösung gebracht. Man versetzt die tief dunkelrote, im auffallenden Licht bläulichgrüne Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser, kühlt auf 0° ab und leitet durch das Gemisch einen kräftigen Luftstrom, bis die grünblaue Farbe vollständig in ein schmutziges Braun übergegangen ist. Der größte Teil des Furils scheidet sich hierbei in feinen Nadeln ab, den Rest fällt man nach Beendigung der Oxydation mit Wasser.

Das grünlich gefärbte Rohprodukt wird filtriert, mit Wasser gut gewaschen und aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Ein geringer Verlust entsteht durch die sekundäre Wirkung des Alkalis auf das schon gebildete Furil. Derselbe ist um so bedeutender, je größer die Menge des Natrons und je höher die Temperatur der Flüssigkeit war.

Eigenschaften: Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 162°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Chloroform.

Furilsäure,

```
HC=CH
 |   >O
HC=C
     >C(OH)—COOH
HC=C
 |   >O
HC=CH
```

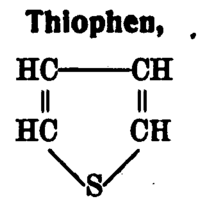
Nach E. Fischer[2]) wird 1 Teil fein zerriebenes Furil in 25 Teilen 15proz. Kalilauge bei etwa 80° gelöst, die dunkelbraune Flüssigkeit stark abgekühlt und vorsichtig mit kalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich ein dunkelbraunes Harz ab. Die rasch filtrierte, gelb gefärbte Lösung wird sofort mit Äther ausgeschüttelt,

[1]) Ann. **211** (1882) 221.
[2]) Ann. **211** (1882) 222.

der ätherische Auszug durch vorsichtiges Abdampfen stark konzentriert und mit niedrig siedendem Ligroin vermischt, wodurch abermals ein dunkles Harz abgeschieden wird. Läßt man jetzt die filtrierte, schwach gelbe Lösung in einem kräftigen Strom von trockener Luft ohne Zufuhr von Wärme verdunsten, so scheidet sich die Furilsäure in anfangs fast farblosen, später bräunlich gefärbten Nadeln ab.

Eigenschaften: Feine Nadeln. Sehr unbeständig, besonders in feuchtem Zustand. Zersetzt sich bei 100° vollständig. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung bräunt sich schon bei 0° und scheidet im Lauf von einigen Stunden ein dunkles Harz ab; augenblicklich erfolgt dieselbe Zersetzung in der Siedehitze.

Thiophen,



Für eine von Volhard und Erdmann[1]) ausgearbeitete Methode, bei welcher Natriumsuccinat mit Schwefelphosphor erhitzt wird, empfiehlt H. Erdmann[2]) folgende Ausführungsform:

Zur Darstellung des für die Synthese notwendigen trockenen bernsteinsauren Natriums werden 1210 g Kristallsoda in 2 Liter Wasser in einer Porzellanschale gelöst und unter Umrühren mit 500 g Bernsteinsäure versetzt. Die nach dem Wegkochen der Kohlensäure neutral reagierende Flüssigkeit wird zur Trockene gedampft und die sehr harte Masse von Natriumsuccinat fein gepulvert. Um bei dieser Operation nicht durch den die Atmungsorgane heftig angreifenden Staub belästigt zu werden, befeuchtet man das Salz mit einigen Tropfen Alkohol. Dann wird das Succinat sehr sorgfältig bei 140° getrocknet.

Zur Darstellung im kleinen mischt man von dem nicht mehr zusammenbackenden staubigen Pulver 150 g mit 200 g fein zerriebenem Phosphortrisulfid und bringt das Gemisch in eine Retorte, welche davon höchstens zur Hälfte gefüllt sein darf. Die Retorte verbindet man mit einem sehr langen Kühler; an diesen schließt sich eine Vorlage an, welche durch Kältemischung gekühlt ist. Die Vorlage ist verbunden mit 2 Absorptionsflaschen, welche verdünnte Natronlauge enthalten. Von hier geht ein Abzugsrohr in einen gut wirkenden Schornstein oder in die untere Öffnung eines Bunsenbrenners. Erhitzt man nun

[1]) Ber. 18 (1885) 454; s. auch Ann. 403 (1914) 1.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

das in der Retorte befindliche Gemenge auf dem Gasofen, so beginnt sehr bald die Reaktion unter Aufblähen der Masse, Dunkelfärbung und lebhafter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Weiteres Erhitzen ist jetzt überflüssig. Das gebildete Thiophen destilliert von selbst, und man kann den Verlauf der Reaktion bei gut schließenden Apparaten an dem Gasstrom in der vorgelegten Waschflasche leicht verfolgen. Die in der Vorlage angesammelte, heftig riechende Flüssigkeit wird zunächst aus dem Wasserbade abdestilliert, dann mit Natronlauge gewaschen, mit grob zerstoßenem Ätzkali getrocknet und über Natrium destilliert.

Die Ausbeute beträgt 20—25 g.

Eigenschaften: Wasserhelle, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von brennendem Geschmack, welche bei 83—84° siedet. Spez. Gew. 1,0705 bei 15°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Chloroform.

2-Jodthiophen,

```
HC——CH
‖    ‖
HC   CJ
  \ /
   S
```

α-Jodthiophen

Man gibt nach Thyssen[1]) zu etwa 40 g gelbem Quecksilberoxyd und 25 g reinem Thiophen ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels allmählich die berechnete Menge Jod zu. Anfangs tritt heftige Reaktion ein, weshalb es zweckmäßig ist, den Kolben mit einem weiten Steigrohr zu versehen, durch welches man das Jod einführt. Nachdem man alles Jod zugesetzt hat, saugt man vom Quecksilberoxyjodid ab, schüttelt den Rückstand mehrmals mit Äther aus und destilliert nach Verdunsten des Äthers die vereinigten Filtrate im Vakuum. Das in Äther etwas lösliche Jodquecksilber stört bei einer solchen Vakuumdestillation nicht. Bei 15 mm Druck geht das Jodthiophen konstant bei 73° als wasserhelles Öl über.

Ausbeute 40 g (64% der Theorie).

Eigenschaften: Wasserhelles Öl vom Sdp. 182°. Im Dunkeln beständig. Gleicht sehr dem Jodbenzol.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) 65 (1902) 6.

2-Methylthiophen,

```
HC——CH
‖    ‖
HC   C—CH3
  \ /
   S
```

α-Thiotolen

Nach einer von Kues und Paal[1]) stammenden, durch A. Chrzaszczewska[2]) verbesserten Methode wird ein Gemisch von lävulinsaurem Natrium (2 Teile), Phosphortrisulfid (2 Teile) und Sand (5 Teile) in einer mit Vorlage versehenen Retorte im Ölbad erhitzt. Das in die Vorlage übergehende Destillat wird zur Entfernung gleichzeitig entstandenen 5-Oxythiotolens mit Natronlauge durchgeschüttelt und dann über Natrium fraktioniert destilliert.

Eigenschaften: Farbloses Öl vom Sdp. 113°. Spez. Gew. 1,019.

2-Äthylthiophen,

```
HC——CH
‖    ‖
HC   C—C2H5
  \ /
   S
```

Zur Darstellung von Äthylthiophen geht man nach Steinkopf und Schubart[3]) von 2-Acetylthiophen aus. Dieses gewinnt man auf folgende Weise[4]):

50 g über Natrium destilliertes Thiophen, 57 g Acetylchlorid und 1 g Phosphorpentoxyd werden im Ölbade am Rückflußkühler zunächst 14 Stunden auf 98° erhitzt; dann wird die Temperatur von Stunde zu Stunde um 5—10° erhöht bis zu einer Höchsttemperatur von 130°. Die Reaktionsmasse wird in verdünnte Sodalösung eingetragen und dann mit Wasserdampf das Acetylthiophen und etwas unverändertes Thiophen übergetrieben. Man trocknet das Ölgemisch und unterwirft es der fraktionierten Destillation im Vakuum. Ausbeute 39 g Acetylthiophen, 52% der Theorie. Sdp. 94,5—96,5° 13 mm.

Die Reduktion des Acetylthiophens zum Äthylthiophen geschieht in folgender Weise: 2-Acetylthiophen wird mit amalgierten Zinkspänen

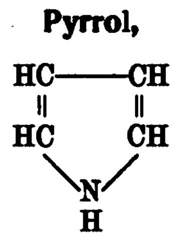
[1]) Ber. 19 (1886) 666.
[2]) C.B. 1926 II 2004.
[3]) Ann. 424 (1921) 20.
[4]) Ann. 418 (1917) 347.

(hergestellt durch einstündiges Stehenlassen derselben in der doppelten Gewichtsmenge 5proz. Sublimatlösung) und Salzsäure 1 : 1, im Mengenverhältnis von z. B. 15 g Keton, 75 g Zink und 200 ccm Salzsäure, unter Rückfluß im Öl- oder Wasserbade bis zur lebhaften Wasserstoffentwicklung erhitzt, wie solche schon bei etwa 60—70° eintritt. Bei zu heftiger Reaktion wird die Erwärmung etwas unterbrochen. (Hierbei tritt Schwefelwasserstoffentwicklung auf.) Das Erwärmen wird etwa 16—20 Stunden fortgesetzt; ein Zeichen für die Beendigung der Reaktion ist es, wenn sich das zuerst als schweres Öl am Boden befindliche Keton als leichtere Schicht über der Salzsäure angesammelt hat. Zweckmäßig werden während der Reduktion von Zeit zu Zeit kleine Mengen Salzsäure zugefügt.

Nun wird der ganze Kolbeninhalt ausgeäthert, die Ätherlösung mit Soda gewaschen, der Äther verjagt und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Dieses Destillat wird wieder in Äther aufgenommen, getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand rektifiziert. Außer dem bei 132—138° siedenden 2-Äthylthiophen sind stets noch höher siedende Anteile vorhanden.

Ausbeute: etwa 34% der Theorie.

Pyrrol,

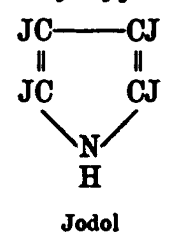


Pyrrol wird aus dem Knochenöl gewonnen. Eine ergiebige synthetische Darstellungsmethode, deren präparative Ausführung lohnend wäre, kennt man nicht.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 130—131° (Thermometer im Dampf). Spez. Gew. 0,9752 bei 12,5°. Riecht chloroformartig, hinterher etwas beißend. Färbt sich an der Luft rasch gelb und allmählich dunkelbraun. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich langsam in Säuren; beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt unter Abspaltung von Ammoniak sofort Bildung von Pyrrolrot ein.

Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan färbt sich in Pyrroldampf blaßrot, nach einiger Zeit intensiv karminrot.

Tetrajodpyrrol,

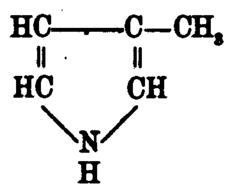


Jodol

Wie Datta und Prosad[1]) festgestellt haben, läßt sich Pyrrol in ammoniakalischer Lösung vorzüglich jodieren. Man schüttelt 5 ccm Pyrrol mit etwa 200 ccm Wasser und fügt die zur Auflösung des Pyrrols notwendige Menge wässeriges Ammoniak hinzu. Zu dieser Lösung läßt man allmählich unter Umschütteln so viel Jod-Jodkalium-Lösung zufließen, daß auf 1 Mol. Pyrrol 4 Mol. Jod zur Einwirkung kommen. Die Jodlösung erzeugt einen voluminösen weißen Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert. Da siedender Eisessig die Substanz zerstört, nicht aber solcher von 100°, nimmt man das Umkristallisieren bei Wasserbadtemperatur vor.

Eigenschaften: Hellgelbe Kristalle, die sich bei 140—150° zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther.

3-Methylpyrrol,



Nach Piloty und Hirsch[2]) erhält man 3-Methylpyrrol dadurch, daß man 3-Methylpyrrol-4,5-dicarbonestersäure (s. dort) verseift, wobei sie unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung zur Methylpyrrolmonocarbonsäure wird. Letztere läßt sich dann durch einfaches Erhitzen in Methylpyrrol überführen.

Die genannte Estersäure wird mit überschüssiger 20proz. Kalilauge 20 Stunden lang gekocht. Die kalte alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein Teil des gebildeten Verseifungsproduktes ausfällt. Der Rest wird durch Extraktion mit Äther gewonnen. Aus der konz. Lösung wird die Säure in Form von nahezu farblosen Flocken erhalten (Schmp. 149°).

[1]) J. Am. Chem. Soc. 39 (1917) 451.

[2]) Ann. 395 (1913) 72.

Diese Monocarbonsäure wird in Pastillen von etwa 1 g zusammengepreßt und im Metallbade in einem Fraktionierkölbchen unter Durchleiten von Kohlensäure erhitzt. Bei etwa 150° schmilzt sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung; das Methylpyrrol destilliert im Kohlensäurestrom völlig farblos über und es hinterbleibt eine geringe Menge eines nahezu schwarzen Rückstandes. Das überdestillierte 3-Methylpyrrol wird in wenig Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum fraktioniert.

E i g e n s c h a f t e n : Farbloses Öl von merkwürdigem, an Indol erinnerndem Geruch. Sdp. 45° bei 11 mm Druck.

2-3-Dimethylpyrrol,

```
HC——————C—CH₃
‖       ‖
HC      C—CH₃
  \    /
    N
    H
```

2,3-Dimethylpyrrol wird nach P i l o t y und H i r s c h [1]) durch Verseifung der 2,3-Dimethylpyrrol-4,5-dicarbonestersäure (s. dort) und schrittweise Abspaltung der beiden Carboxylgruppen erhalten.

Man verseift die genannte Estersäure durch 20stündiges Kochen mit überschüssiger 20proz. Kalilauge, säuert die Lösung vorsichtig an und äthert die Lösung aus. Da die Verseifung der Estersäure unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Kohlensäure erfolgt, stellt das aus dem Äther isolierbare Produkt 2,3-Dimethylpyrrol-monocarbonsäure dar. Durch Umkristallisieren aus Äther-Petroläther kann diese Säure gereinigt werden; sie scheidet sich dabei flockig aus und bleibt auch nach mehrmaligem Umkristallisieren schwach rosarot gefärbt (Schmp. 188°).

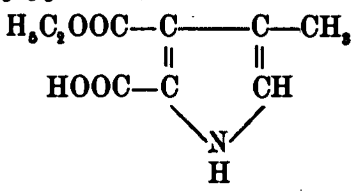
Die Abspaltung der zweiten Carboxylgruppe wird durch Erhitzen der Monocarbonsäure im Kohlensäurestrom auf 190—195° ausgeführt. Das farblos überdestillierende Öl wird im Vakuum rektifiziert.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose, ähnlich wie 3-Methylpyrrol riechendes Öl, das konstant bei 62° unter 11 mm Druck siedet. Liefert mit feuchtätherischer Pikrinsäure nach längerem Stehen in der Kälte ein Pikrat (verfilzte, biegsame Nädelchen aus Alkohol) vom Schmp. 146,5°.

---

[1]) Ann. 395 (1913) 73.

3-Methylpyrrol-4,5-dicarbonestersäure,



Nach Piloty und Hirsch[1]) werden 19 g Oxalessigester in einer Auflösung von 16 g Ätzkali in 60 ccm Wasser gelöst, mit 11 g Amidoacetonchlorhydrat versetzt und einige Tage stehen gelassen. Dann wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure in der Eiskälte die Estersäure ausgefällt; man filtriert ab und wäscht mit Wasser aus.

Ausbeute 2—3 g.

Eigenschaften: Farblose, derbe, monokline Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 196°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Alkohol.

2,3-Dimethylpyrrol-4,5-dicarbonestersäure,

```
H5C2OOC—C———C—CH3
        ||   ||
   HOOC—C    C—CH3
         \  /
          N
          H
```

Nach Piloty und Hirsch[2]) löst man 19 g Oxalessigester und 12,5 g salzsaures 3-Amidobutanon-(2) in überschüssiger Kalilauge und läßt die Flüssigkeit mehrere Tage stehen. Zur Entfernung des in ziemlich beträchtlichen Mengen gebildeten Tetramethylpyrazins wird die Lösung vor der weiteren Verarbeitung ausgeäthert und dann die Estersäure durch vorsichtiges Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in der Eiskälte ausgefällt. Man kristallisiert das Produkt aus Alkohol um.

Eigenschaften: Kurze, abgestumpfte, rein weiße Prismen, die bei 201° unter Kohlendioxydabspaltung schmelzen.

2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol,

```
H3C—C———C—CO·CH3
    ||   ||
    HC   C—CH3
      \ /
       N
       H
```

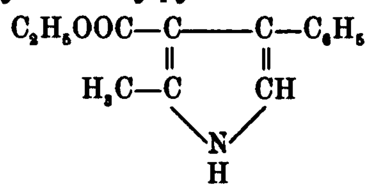
Nach Knorr und Lange[3]) werden 10 g Acetylaceton und 8,7 g Isonitrosoaceton in essigsaurer Lösung in der beim 3-Phenyl-5-methyl-

[1]) Ann. 398 (1913) 79. — [2]) Ann. 395 (1913) 72. — [3]) Ber. 35 (1902) 3007.

pyrrol-4-carbonsäureester beschriebenen Weise mit 20 g Zinkstaub behandelt. Beim Verdünnen der essigsauren Lösung mit kaltem Wasser fällt das Pyrrolderivat zum Teil aus; die Abscheidung wird beim Neutralisieren mit Natronlauge noch vermehrt. Zur Reinigung wird die Verbindung aus Äthyl- oder Methylalkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 137°.

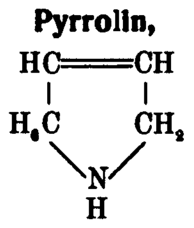
3-Phenyl-5-methylpyrrol-4-carbonsäureester,



Nach L. Knorr und Lange[1]) werden in eine Auflösung von 13 g Acetessigester und 14,9 g Nitrosoacetophenon in 100 g 75proz. Eisessig allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen. Da anfangs die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung verläuft, wird zunächst mit Brunnenwasser gekühlt. Später wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich über freier Flamme aufgekocht. Die dunkelgefärbte Lösung wird vom unverbrauchten Zink abgesaugt und in Wasser hineinfiltriert. Hierbei scheidet sich das Pyrrolderivat zum größten Teil ölig ab. Zu seiner Isolierung wird die essigsaure Lösung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und ausgeäthert. Aus der trockenen Ätherlösung hinterbleibt beim Abdampfen das Pyrrolderivat als braunes Öl, welches durch Einbringen in eine Kältemischung zum Erstarren gebracht werden kann. Rohausbeute 12 g. Durch Umkristallisieren aus Benzol werden 10 g analysenreine Substanz erhalten.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 105°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Pyrrolin,



Nach Knorr, Rabe und Jacobi[2]) führt man die Reduktion von Pyrrol zu Pyrrolin zweckmäßig in folgender Weise aus:

Man läßt in ein Gemisch von 20 g Zinkstaub und 50 ccm 20proz.

[1]) Ber. 35 (1902) 3003.

[2]) Ber. 34 (1901) 3497.

Salzsäure 5 g Pyrrol eintropfen und setzt dann allmählich noch 30 bis 40 ccm rauchende Salzsäure zu. Während der ganzen Operation schüttelt man das Reaktionsgemisch kräftig und trägt dafür Sorge, daß die Temperatur nicht über 20—25° steigt. Nach ca. $1^1/_2$ Stunden ist die Reduktion beendet. Aus der mit Alkali übersättigten Reaktionsflüssigkeit wird die Base mit Wasserdampf abdestilliert. Man neutralisiert das Destillat und dampft es vollständig ein. Der Rückstand wird mit Kalilauge (1 : 1) versetzt und zunächst am Rückflußkühler erhitzt, um das bei der Reduktion als Nebenprodukt entstandene Ammoniak abzutreiben. Dann wird die Base abdestilliert, das Destillat mit festem Ätzkali und schließlich mit Bariumoxyd scharf getrocknet und rektifiziert.

Ausbeute ca. 18%.

Eigenschaften: Sehr leicht flüchtige, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Sdp. 90° (Thermometer im Dampf) bei 748 mm Druck. Zieht begierig Wasser an und ist nur schwer von den letzten Spuren Wassers zu befreien.

Thionaphthen,

CH

CH

S

Thionaphthen wird nach Bezdrik, Friedländer und Königer[1]) leicht durch Reduktion von 3-Oxythionaphthen in saurer Lösung erhalten.

Oxythionaphthen oder das Natriumsalz der 3-Oxythionaphthencarbonsäure wird in 10—15 Teilen Eisessig gelöst und mit einem Überschuß von Zinkstaub ca. 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Reduktion kann durch Zugabe kleiner Mengen Salzsäure beschleunigt werden Man übersättigt hierauf mit konz. Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf. Etwa unangegriffenes Oxythionaphthen bleibt in der alkalischen Lösung, während Thionaphthen mit den Wasserdämpfen außerordentlich leicht übergeht und beim Erkalten zu einer festen kristallinischen Masse erstarrt. Durch Aufstreichen auf gekühlte Tonplatten erhält man die Verbindung sofort ganz rein.

Eigenschaften: Kristallinische Masse vom Schmp. 32°; Sdp. 221—222°. Riecht ganz ähnlich dem Naphthalin. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löslich mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure fast vollständig verschwindet.

[1]) Ber. 41 (1908) 231.

3-Oxythionaphthen,

Thioindoxyl

Zur Darstellung von Oxythionaphthen kann man nach Friedländer[1]) ausgehen von der Phenylthioglykolcarbonsäure (s. unter Oxythionaphthencarbonsäure) oder von der Oxythionaphthencarbonsäure.

In ersterem Fall erhitzt man Phenylthioglykolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung erfolgt. Man behandelt das Reaktionsprodukt dann mit heißer Natronlauge, kocht kurze Zeit zur Verseifung der entstandenen Acetylverbindung, säuert mit Schwefelsäure wieder an und destilliert das gebildete Oxythionaphthen mit überhitztem Wasserdampf ab.

Noch einfacher ist die Darstellung aus Oxythionaphthencarbonsäure, die man nur mit Wasser zu kochen hat, um dann mit überhitztem Wasserdampf das Oxythionaphthen übertreiben zu können.

Eigenschaften: Lange farblose Nadeln (aus heißem Wasser) vom Schmp. 71°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers, der sich zum Umkristallisieren eignet.

3-Oxythionaphthen-2-carbonsäure,

Oxythionaphthencarbonsäure kann ohne Schwierigkeiten aus Anthranilsäure über die Phenylthioglykolcarbonsäure,

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown S-CH_2COOH \end{matrix}$$

erhalten werden.

Nach Friedländer[2]) verfährt man folgendermaßen:

[1]) Ann. 351 (1907) 408.

[2]) Ann. 351 (1907) 405.

Eine aus 14,7 g Anthranilsäure, 22 ccm konz. Salzsäure und 7 g Natriumnitrit in üblicher Weise dargestellte konz. Lösung von Diazobenzoesäure wird in eine Lösung von 10 g Thioglykolsäure ($HS \cdot CH_2 \cdot COOH$) in etwa 50 g Wasser eingetragen. Nach kurzer Zeit erfolgt beim Reiben mit einem Glasstab, schneller auf Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure, die Abscheidung eines eigelben, voluminösen, kristallinischen Niederschlages, der abfiltriert, gewaschen und auf Ton getrocknet die fast ganz reine Diazoverbindung $Ar \cdot N_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ darstellt. Dieselbe ist nur sehr wenig explosiv.

Ausbeute 87% der Theorie.

Zur Umwandlung der Diazoverbindung in Phenylthioglykolcarbonsäure wird dieselbe einfach mit Wasser (nicht mit verdünnter Mineralsäure) gekocht, wobei sich die Umwandlung in fast quantitativer Ausbeute vollzieht. Das Reaktionsprodukt kann aus Essigester umkristallisiert werden (kleine Nadeln vom Schmp. 216—217°).

Die Überführung in Oxythionaphthensäure geschieht dadurch, daß man die Phenylthioglykolcarbonsänre mit der etwa 4—5fachen Menge Ätznatron und etwas Wasser unter Rühren etwa eine Stunde auf 150 bis 160° erhitzt, bis die Farbstoffbildung einer mit Wasser gelösten Probe bei Zusatz von Ferricyankalium nicht mehr zunimmt. Beim Zufügen von nicht zu viel Wasser zur Schmelze bleibt zunächst das auch in heißer Natronlauge fast unlösliche Natriumsalz der Thionaphthencarbonsäure als schwerer, körnig kristallinischer Niederschlag zurück. Man löst denselben in Wasser und fällt die Säure unter Vermeidung jeder Erwärmung mit Salzsäure als flockigen, weißen Niederschlag aus.

Eigenschaften: Die freie Oxythionaphthencarbonsäure ist sehr unbeständig und verliert die Carboxylgruppe schon beim Trocknen oder beim Kochen mit Wasser. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Thioindigorot,

CO CO

C=C

S S

Zur Darstellung von Thioindigorot versetzt man nach Friedländer[1]) eine alkalische Lösung von Oxythionaphthencarbonsäure mit Ferricyankalium. Es scheiden sich aus der Lösung karminrote Flocken eines in Wasser ganz unlöslichen Niederschlages aus. Durch allmäh-

[1]) Ber. 39 (1906) 1060; Ann. 351 (1907) 410.

lichen Zusatz des Oxydationsmittels läßt sich der Punkt scharf treffen. bei dem sämtliches Oxythionaphthen in Farbstoff übergeführt ist (wozu pro 1 Mol des Thionaphthens 1 Atom Sauerstoff nötig ist).

Man filtriert den gebildeten Farbstoff ab, trocknet ihn und kristallisiert ihn, wenn man ihn ganz rein benötigt, aus Nitrobenzol oder Xylol um.

Eigenschaften: Braunrote glänzende Nädelchen, die oberhalb 280° schmelzen und schon unter dieser Temperatur in flachen, braunroten Nadeln sublimieren. Bei hoher Temperatur verwandelt sich die Verbindung in einen orangeroten Dampf und destilliert fast ohne Zersetzung. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, jedoch leichter als Indigoblau.

Indol,

CH
‖
CH
NH

Indol läßt sich nach Vorländer und Apelt[1]) in guter Ausbeute durch Reduktion von Indoxyl in alkalischer Lösung darstellen.

Man erhitzt eine Lösung von je 10 g Indoxylsäure-Natronschmelze (s. dort) in 100 ccm Wasser unter Luftabschluß zum Sieden, um die Indoxylsäure in Indoxyl zu verwandeln, und trägt in die auf 60—70° abgekühlte Lösung Natriumamalgam ein, bis sich eine Probe der Flüssigkeit an der Luft nicht mehr blau färbt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt und im Kohlendioxydstrom mit Wasserdampf destilliert. Das Indol befindet sich im Destillat teils kristallinisch ausgeschieden, teils gelöst. Der gelöste Anteil kann als Pikrat isoliert werden.

Ausbeute ca. 55% vom Gewicht des Indigos, der sich aus der wässerigen Lösung der gleichen Menge Indoxylsäureschmelze, wie sie zur Indoldarstellung verwendet wurde, mit Wasser ausblasen läßt.

Mit gleichem Erfolg läßt sich die Reduktion des Indoxyls so durchführen, daß man in die kochende, mit Kalilauge verdünnte Lösung der Indoxylsäureschmelze Zinkstaub einträgt.

Eigenschaften: Eigentümlich riechende, glänzende Blättchen (aus Wasser), die bei 52° schmelzen. Siedet bei 245° unter Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Kohlenwasserstoffen.

---

[1]) Ber. 37 (1904) 1134.

2-Methylindol,

CH
‖
C—CH_3
NH

Methylketol

2-Methylindol läßt sich bequem und mit guter Ausbeute nach folgender Vorschrift von Madelung[1]) erhalten:

10 g Acet-o-toluidid werden mit etwa der gleichen Menge alkoholfreiem Natriumäthylat gemischt und in einen weithalsigen Kolben von ungefähr 250 ccm Inhalt gefüllt. Durch den doppelt durchbohrten Korkstopfen werden zwei Glasrohre eingeführt, von denen das eine zum Einleiten trockenen Wasserstoffs dient, während das andere umgebogen ist und in einem kleinen, absteigenden Kühler ausläuft. Der Kolben wird in einem Metallbade allmählich auf 360—380° erhitzt. Das Gemenge schmilzt und schäumt auf. Der frei werdende Alkohol und eine kleine Menge Toluidin destillieren dabei ab. Wenn nach Verlauf weniger Minuten nichts mehr übergeht, läßt man den Kolben unter weiterem Einleiten von Wasserstoff erkalten und nimmt die erstarrte gelbe Schmelze in Wasser auf. Das entstandene Methylindol wird dann durch eine rasche Wasserdampfdestillation übergetrieben. Ausbeute 60% der Theorie. Das Produkt ist fast rein. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 59°.

Eigenschaften: Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 59—60°. Sdp. 272° (Thermometer im Dampf) bei 750 mm Druck. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Riecht wie Indol.

3-Methylindol,

C—CH_3
‖
CH
NH

Skatol

3-Methylindol wird nach A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky[2]) durch katalytische Spaltung des Phenylhydrazons des Propionaldehyds mittels Kupferchlorür erhalten.

[1]) Ber. 45 (1912) 1130.

[2]) Ber. 43 (1910) 2302.

Man bringt in einen Destillierkolben 50 g Phenylhydrazon des Propionaldehyds und 0,1 g Kupferchlorür und erhitzt in einem Metallbade. Das Kupferchlorür löst sich und bei 180° beginnt eine merkliche Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak. Nach einiger Zeit, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 220° gestiegen ist, hört die Gasentwicklung auf. Beim Destillieren der Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck erhält man zunächst eine geringe Menge Anilin, dann steigt die Temperatur rasch und die übergehende Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage kristallinisch. Ausbeute an Rohprodukt: 60% der Theorie. Das Rohprodukt wird gereinigt durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin.

Das für die Operation notwendige Propylidenphenylhydrazon erhält man nach E. Fischer[1]), indem man 10 Teile Phenylhydrazin unter Kühlung mit 6 Teilen Propionaldehyd versetzt. Das Gemisch erwärmt sich und trübt sich sehr bald unter Ausscheidung von Wasser. Man entfernt das Wasser durch Kaliumkarbonat und destilliert das klare gelbe Öl im Vakuum. Nachdem der geringe Überschuß an Aldehyd entfernt ist, geht das Propylidenphenylhydrazon als schwach gelbes, nicht erstarrendes Öl in nahezu quantitativer Ausbeute über.

Eigenschaften: Intensiv fäkalartig riechende, weiße Kristalle vom Schmp. 95°. Sdp. 265—266° (Thermometer im Dampf) bei 755 mm Druck.

2-Phenylindol,

CH
||
C—C_6H_5
NH

Diese Verbindung entsteht nach Madelung[2]) ganz ebenso wie das 2-Methylindol (s. dort), wenn statt Acet-o-toluidid das Benz-o-toluidid zur Anwendung kommt. Die Schmelze wird mit Wasser zersetzt und das im Wasser unlösliche Produkt abgesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol unter Auskochen mit Tierkohle ist es ganz rein.

Ausbeute an einmal umkristallisiertem Produkt: 60% der theoretischen.

Eigenschaften: Indolähnlich riechende Blättchen vom Schmp. 187°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol.

---

[1]) Ann. 236 (1886) 137.

[2]) Ber. 45 (1912) 1131.

α, α'-Diindyl,

CH CH

C—C

NH NH

Eine geeignete Darstellungsweise für α,α'-Diindyl ist nach Madelung [1] die folgende:

In einem weithalsigen Rundkolben von etwa 300 ccm Inhalt, durch dessen dreifach durchbohrten Korkstopfen ein Glasrohr zum Einleiten von Wasserstoff und ein aufrechter sowie ein kleiner absteigender Kühler eingeführt sind, werden 4 g Natrium in überschüssigem trockenem Amylalkohol gelöst. Dann wird unter Durchleiten eines Wasserstoffstroms der Amylalkohol am absteigenden Kühler abdestilliert, bis sich ein fester Kuchen des Amylats, das aber immer noch freien Alkohol enthält, am Boden des Gefäßes abgesetzt hat. Nunmehr werden durch den aufsteigenden Kühler 10 g Oxal-o-toluidid — d. i. etwas weniger als 1 Mol. auf 4 Mol. Alkoholat — eingetragen und unter weiterem Durchleiten von Wasserstoff etwa 5 Minuten lang auf dem Metallbade am aufsteigenden Kühler auf 360—380° erhitzt. Schließlich wird der freie Amylalkohol abdestilliert. Das dabei auftretende anhaltende Schäumen rührt von der Zersetzung des überschüssigen Amylats her. Nach dem Erkalten der Schmelze wird mit Wasser versetzt, zur schnelleren Zersetzung der Natriumverbindung noch einmal erwärmt, und nach dem Erkalten das freie Diindyl von der stark nach Indol riechenden Mutterlauge abgesaugt. Es wird mit etwas Alkohol gewaschen und aus Amylalkohol umkristallisiert.

Ausbeute 15—20% der Theorie.

Eigenschaften: Fein kristallisierte, gelbliche, in reinem Zustand in allen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung, die gegen 300° unter vorher beginnender Zersetzung schmilzt. Charakteristisch ist die sofort auftretende rote Farbe, die man erhält, wenn man eine Eisessiglösung des Diindyls mit etwas Wasserstoffsuperoxyd versetzt.

[1] Ber. 45 (1912) 1131.

Indoxyl,

COH
||
CH
HH

β-Oxyindol

In kristallinischem Znstand erhält man Indoxyl nach Vorländer und Drescher[1]), wenn man Indoxylsäure mit der 20fachen Menge Wasser auf 70—80° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erwärmt. Beim Einstellen der Flüssigkeit in Eis scheidet sich ein Kristallbrei aus.

Eigenschaften: Hellgelbe flache Prismen, welche gegen 85 schmelzen. Oxydiert sich in alkalischer Lösung an der Luft rasch zu Indigo.

Oxindol,

CH_2
|
CO
NH

o-Amidophenylessigsäurelaktam

Zur Darstellung von Oxindol werden nach Marschalk[2]) 50 g rohes, durch Reduktion von Isatin mittels Hydrosulfit erhaltenes Dioxindol (s. dort) in 450 ccm Alkohol gelöst und in 1500 ccm Wasser gegossen. In diese Lösung wird unter gutem Rühren (mit einem Rührwerk) ein kräftiger Kohlensäurestrom eingeleitet. Als Reduktionsmittel verwendet man 500 g 5proz. Natriumamalgam, das allmählich eingetragen wird, und zwar verteilt man es am besten auf etwa 10 Portionen zu je 50 g in Zeitabschnitten von etwa 20 Minuten. Eisktühlung ist nicht notwendig, die Temperatur darf bis 30—35° steigen. Sehr wichtig ist dagegen, daß der Kohlensäurestrom kräftig und konstant ist. Da die Flüssigkeit auch nicht vorübergehend ätzalkalisch werden darf, wird der Kohlensäurestrom immer bei Zusatz einer neuen Amalgammenge zeitweise verstärkt. (Kohlensäureflasche mit Reduzierventil!) Nach vollständigem Verbrauch des Amalgams, der am besten daran erkannt wird, daß eine kleine, herauspipettierte Menge des Quecksilbers mit verdünn-

[1]) Ber. 84 (1901) 1856.
[2]) J. prakt. Chem. 88 (1913) 234.

ter Säure keine Gasentwicklung mehr gibt, wird im Scheidetrichter vom Quecksilber getrennt und in die klare, wäßrig-alkoholische Lösung des Oxindols Wasserdampf eingeleitet. Der Alkohol wird vollständig abgeblasen. Das Oxindol ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und wird der sodaalkalischen Lösung am besten in einem Flüssigkeitsextraktionsapparat durch Äther entzogen. Zur Reinigung destilliert man das Rohprodukt aus einer Kaliglasretorte. Ausbeute 25 g. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gewinnt man die Verbindung schön kristallisiert.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 126 bis 127°. Löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in heißem Wasser.

Indoxylsäure,

COH
||
C—COOH
NH

In Anlehnung an eine alte Patentvorschrift geben D. Vorländer und J. von Pfeiffer[1]) für die Darstellung von Indoxylsäure in präparativem Maßstabe folgende Anweisung:

In einem geräumigen Eisen- oder Silbertiegel werden 75 g Natriumhydroxyd bis zum ruhigen Fließen geschmolzen. Wenn die Temperatur nach dem Entfernen der Flamme auf etwa 350° gesunken ist, fügt man in einer Portion 35 g trockenes neutrales phenylglycin-o-carbonsaures Natrium unter Umrühren mit einem durch Eisenhülle geschützten Thermometer hinzu. Die Temperatur der Schmelze wird 7 Minuten auf 250—260° gehalten. Wenn die Schmelze eine gleichmäßige orangegelbe Farbe angenommen hat, stellt man das Rühren ein, läßt, um eine poröse, leicht zerschlagbare Salzmasse zu bekommen, durch Erhitzen aufschäumen und im Exsikkator erkalten.

100 g dieser Indoxylnatronschmelze werden zerkleinert und in ein Gemisch von 200 g Eis und 200 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,185) allmählich unter Umrühren eingetragen. Die Indoxylsäure fällt in weißen Flocken aus, die sich an der Luft hellgrün färben. Die Säure wird unter Kohlendioxyd schnell abgesaugt, mit eiskaltem luftfreiem Wasser ausgewaschen und möglichst schnell durch Abpressen und Umschaufeln auf Tontellern zur Trockne gebracht. Die lufttrockene Indoxylsäure wird zur vollkommenen Entfernung der Feuchtigkeit im Vakuumexsikkator unter Kohlendioxyd getrocknet. Ausbeute 10 g.

[1]) Ber. 52 (1919) 325.

Eigenschaften: Kristallinisches Pulver, schwer löslich in Wasser. Sublimiert bei 122—123° unter starker Gasentwicklung. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd und Indoxyl. Wird von Oxydationsmitteln glatt in Indigo übergeführt.

Dioxindol,

COH | COH NH bzw. C<OH H | CO NH

Dioxindol wird in bequemer Weise nach folgender Vorschrift von Marschalk[1]) erhalten: Ein Gemisch von 100 g Isatin und 1 Liter Wasser wird in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt und portionsweise mit 170 g Natriumhydrosulfit versetzt. Nach Zusatz der letzten Portion wird noch 20 Minuten lang gekocht, dann heiß filtriert und nach dem Abkühlen und evtl. Abfiltrieren von etwas ausgefallener Schmiere in Eis gestellt. Nach mehrstündigem Stehen ist die Hauptmenge des gebildeten Reduktionsproduktes auskristallisiert. — Ausbeute 75 g.

Zur Reinigung wird das Produkt aus Wasser oder absolutem Alkohol umkristallisiert; für kleinere Mengen eignet sich zum Umkristallisieren am besten Benzol.

Eigenschaften: Farblose Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 167—168° (nach v. Baeyer und Knop 180°). Löslich in 12 Teilen kaltem Wasser und in 6 Teilen kochendem Wasser. Oxydiert sich leicht zu Isatin.

Isatin,

CO | CO NH

Für die Darstellung von Isatin in kleineren Mengen eignet sich folgende Vorschrift von Knape[2]):

100 g Indigo werden in einer Reibschale allmählich mit 200 ccm siedendem Wasser zu einem dünnen Brei fein angerieben und mit weite-

[1]) Ber. 45 (1912) 583.

[2]) J. prakt. Chem. (2) 43 (1891) 211.

ren 50 ccm siedendem Wasser in einen Kolben von 3—4 Liter Inkalt gespült. Man kocht karz auf und fügt zu diesem Flüssigkeitsquantum von nicht mehr als 250 ccm Wasser in kleinen Portionen 85 g Salpetersäure vom spez. Gew: 1,35 hinzu. Nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man um, läßt die Reaktion ruhig vorübergehen und erwärmt dann gelinde. Ist die ganze Menge der Salpetersäure eingetragen, was etwa 20 Minuten beansprucht, so läßt man noch 2 Minuten kochen und fügt dann 2 Liter siedendes Wasser zu dem Kolbeninhalt, um der harzig-körnigen Substanz das gebildete Isatin vollkommen zu entziehen. Die Flüssigkeit wird dann siedend durch ein angefeuchtetes Koliertuch filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich anfangs öliges, aber nach einiger Zeit erstarrendes Isatin aus. — Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 45—50%.

Bei dem Oxydationsvorgang ist zu vermeiden, daß zuviel Säure auf einmal in den Kolben fließt. In größerer Portion zugefügte Säure oder eine zu starke Erhitzung verursachen ein Überschäumen. Tritt ein solches Überschäumen ein, so ist dies ein Zeichen, daß die Reaktion zu heftig geworden ist. Diesfalls entsteht mehr von dem harzigen und öligen Produkt, was sich auch insofern ungünstig auswirkt, als Indigo davon umhüllt und dadurch vor der Oxydation geschützt wird. Die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Isatin verwendet man rationell zum Extrahieren einer neu oxydierten Menge Indigo. Beim vorsichtigen Eindampfen der letzten Mutterlauge erhält man noch eine erhebliche Menge Isatin.

Zur Reinigung löst man das rohe Isatin, das noch eine beträchtliche Menge harzartiger Substanzen enthält, in kalter verdünnter Kalilauge und versetzt die Lösung vorsichtig mit Salzsäure, so lange noch ein schwarzer oder brauner Niederschlag entsteht. Hat eine abfiltrierte Probe eine rein gelbe Farbe angenommen, und ist der Niederschlag, den ein weiterer Zusatz von Salzsäure fällt, rein hochrot, so filtriert man die ganze Flüssigkeit von dem Harze ab und fällt das Isatin mit Salzsäure vollständig. Nach kurzem Waschen ist das so erhaltene Isatin rein.

In größeren Kristallen wird Isatin durch Umkristallisieren aus Alkohol erhalten.

Eigenschaften: Rote, monokline Prismen, welche bei 200 bis 201° schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, sehr leicht in siedendem Alkohol; wenig löslich in Äther. In kalter Kalilauge löst sich Isatin zu violettem Isatinkalium; beim Erwärmen der Lösung geht diese Verbindung unter Aufnahme von Wasser in das Kaliumsalz der Isatinsäure (o-Aminobenzoylameisensäure) über, das beim Erkalten in hellgelben Kristallen ausfällt.

Die alkoholische Lösung von Isatin erteilt der Haut einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch.

Isatinchlorid,

CO
CCl
N

Nach Baeyer[1]) werden 5 g Isatin mit 6—7 g Phosphorpentachlorid und 8—10 g trockenem Benzol in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein, das Isatin verschwindet und es entsteht ein dunkelbraunes, flüssiges Substanzgemisch, das beim Erkalten zu einem Brei von braunen Nädelchen erstarrt. Die Kristalle werden durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt, sofort mehrmals mit Ligroin ausgewaschen und im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 4 g. Beim Versuch, die Substanz umzukristallisieren, verschmiert sie.

Eigenschaften: Braune Nadeln, die gegen 180° unter Zersetzung schmelzen. Mit blauer Farbe leicht löslich in Äther, Alkohol Eisessig und heißem Benzol; schwer löslich in kaltem Benzol und in Ligroin.

N-Methylisatin,

CO
CO
N
CH_3

1-Methylisatin

Nach Kohn und Ostersetzer[2]) verfährt man folgendermaßen: Fein gepulvertes Isatin (1 Mol.) wird in einem weithalsigen Kolben mit der berechneten Menge 25proz. methylalkoholischer Kalilauge (1 Mol. KOH) übergossen. Es bildet sich sofort das violettblaue Kaliumsalz. Man rührt die breiige Masse rasch mit einem starken Glasstab gut durch, um das Isatin mit der Lauge vollständig zu durchmischen, und verbindet den Kolben rasch mit einem Rückflußkühler. Dann läßt man durch das Kühlrohr etwas mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat zufließen und schüttelt das Gemisch gut durch. In wenigen Augenblicken setzt eine stürmische Reaktion ein; die Masse erhitzt sich bis zum Sieden.

[1]) Ber. 12 (1879) 456.
[2]) Monatsh. 34 (1913) 789.

Bei der Verarbeitung größerer Quantitäten muß durch zeitweises Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser und portionsweisen Zusatz des Dimethylsulfats die Reaktion gemäßigt werden. Nachdem sich die Reaktion beruhigt hat, wird der Kolben einige Minuten auf einem siedenden Wasserbad erhitzt. Man gießt sodann den Kolbeninhalt in das mehrfache Volumen kalten Wassers ein und versetzt mit Kalilauge, bis die Substanz ganz in Lösung gegangen ist. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure (1 : 1) kristallisiert das Methylisatin in roten Nädelchen aus. Man saugt ab und reinigt durch Umkristallisieren aus heißem Wasser.

Eigenschaften: Rote Nädelchen vom Schmp. 132°.

Das reine Methylisatin muß sich in Kalilauge mit rein gelber Farbe ohne vorübergehende Violettfärbung (Verunreinigung durch Isatin) lösen.

Indigoblau,

CO OC

C=C

NH NH

Indigotin

Indigoblau wird erhalten, wenn man die Indoxylsäureschmelze (s. 759) in Wasser löst, unter möglichst vollständigem Luftausschluß (durch Wasserstoff oder Stickstoff) filtriert und durch die Lösung Luft hindurchsaugt, bis eine abfiltrierte Probe luftbeständig ist.

Eigenschaften: Dunkelblaues Pulver von kupferrotem, metallglänzendem Strich. Sublimiert bildet die Verbindung kupferrote, metallglänzende Prismen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in heißem Anilin mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit roter Farbe. Aus heißem Terpentinöl kristallisiert es in blauen Täfeln.

Indirubin,

NH

CO OC

C=C

NH

Nach C. Forrer[1]) wird ein Teil Indoxylsäure (s. S. 759) durch kurzes Auskochen mit 100 Teilen Wasser in eine Indoxyllösung ver-

[1]) Ber. 17 (1884) 976.

wandelt und diese, zur Entfernung geringer Mengen von Indigo und von harzartigen Substanzen, direkt in eine Lösung von $^3/_4$ Teilen Isatin in der 200fachen Menge kochend heißen Wassers hineinfiltriert. Unter Umrühren wird dann etwas Sodalösung zugesetzt und die in rotbraunen, aus feinen Nädelchen bestehenden Flocken abgeschiedene Substanz abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Ausbeute: etwa 80% der theoretischen.

Eigenschaften: Leichtes, braunrotes Pulver, das beim Reiben grünen Metallglanz annimmt. Mit purpurvioletter Farbe ziemlich leicht löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Kann aus Alkohol umkristallisiert werden. Sublimiert (leichter als Indigo) in rötlichen Nadeln.

Dehydroindigo,

Nach Kalb[1]) wird der Dehydroindigo auf folgende Weise erhalten:

10 g feinst verteilter Indigo, 50 g gut wirksames Bleidioxyd und 10 g wasserfreies, gepulvertes Chlorcalcium werden in 1 Liter Benzol suspendiert. In die zum gelinden Sieden (ohne Rückfluß) erhitzte Flüssigkeit trägt man unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens innerhalb etwa 10 Minuten 5 g Eisessig, den man zweckmäßig mit Benzol verdünnt, ein. Man erhitzt noch 5 Minuten lang, worauf die letzten Spuren von Indigo verschwunden sein sollen. Man saugt nun die intensiv gelbrote Lösung vom Bleischlamm ab und wäscht diesen mit wenig heißem Benzol nach. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei die Hauptmenge des Dehydroindigos auskristallisiert. Man kühlt kurz ab, saugt von der tief rotbraun gefärbten Mutterlauge ab und wäscht die Kristalle mit Äther, bis dieser sich nur mehr schwach gelb anfärbt.

Ist der Versuch richtig gelungen, so erhält man direkt ein reines Produkt in einer Ausbeute von 6 g (ca. 60% der Theorie).

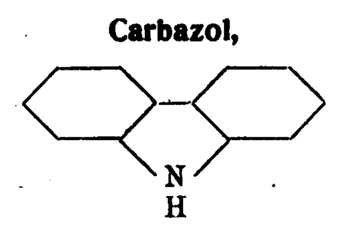
Zur Beurteilung der Reinheit dient am besten die Betrachtung unter dem Mikroskop. Finden sich neben den charakteristischen Dehydroindigokristallen gelbe oder farblos erscheinende, so hat man zu weit eingeengt oder zu viel Eisessig angewandt.

Eigenschaften: Dunkelgelbrote, sechsseitige, rauten- oder

[1]) Ber. 42 (1909) 3649.

lanzettförmige Täfelchen von rotbrauner Oberflächenfarbe. Beim trockenen Erhitzen beginnt ab 195° Indigo zu sublimieren, bis bei 210—215° Schmelzen unter Gasentwicklung eintritt. Sehr schwer löslich in Äther, mäßig löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in Chloroform, leicht in warmem Nitrobenzol und Naphthalin. Gibt mit Zinnchlorürlösung glatt Indigo.

Carbazol,



I. Synthese aus Phenylazimidobenzol

Nach Gräbe und Ullmann[1]) läßt sich Carbazol durch Erhitzen von Phenylazimidobenzol in glatter Reaktion erhalten:

$$C_6H_4\begin{matrix}\nearrow N \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}N\text{—}C_6H_5 = \begin{matrix} NH \\ / \quad \backslash \\ C_6H_4\text{——}C_6H_4\end{matrix} + N_2$$

Das dazu nötige Phenylazimidobenzol erhält man in einfacher Weise nach Schöppf[2]), indem man zur Lösung von o-Amidodiphenylamin in verdünnter Salzsäure eine Natriumnitritlösung zusetzt. Es tritt sofort die Abscheidung eines Niederschlages ein, der, in Alkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt, nach einigem Stehen schwach rötlich gefärbte Nadeln bildet. (Schmp. 89—90°).

Wird dieses Phenylazimidobenzol nun in einem Destillierkolben bis gegen 360° erhitzt, so tritt eine starke Stickstoffentwicklung auf und es destilliert fast reines Carbazol über, dem nur Spuren von mitgerissenem Phenylazimidobenzol beigemengt sind. Zur Reinigung löst man in Alkohol unter Zusatz von etwas festem Kaliumhydroxyd und fällt dann mit Wasser. Es scheidet sich vollkommen reines Carbazol aus.

II. Darstellung durch Dehydrieren von Diphenylamin

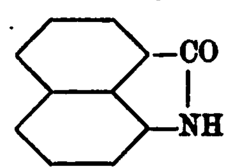
Nach Zelinsky, Titz und Gaverdowskaja[3]) entsteht beim Überleiten der Dämpfe von Diphenylamin über aktive 30proz. Platinkohle mit guter Ausbeute Carbazol. Die Platinkohle wird vor ihrer Verwendung zur Entfernung der Feuchtigkeit und zur vollständigen Reduk-

[1]) Ann. 291 (1896) 16.
[2]) Ber. 23 (1890) 1843.
[3]) Ber. 59 (1926) 2593.

tion des Platins im Wasserstoffstrom erwärmt. Als Reaktionsgefäß, in das der Katalysator gebracht wird, dient ein Quarzröhrchen von 40 cm Länge und 7 mm Durchmesser. Zur Reinigung wird das erhaltene Rohprodukt aus Toluol oder aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Glänzende Blättchen und Tafeln vom Schmp. 238°. Sdp. 354—355°. Sublimiert leicht. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, viel leichter in der Hitze. Schwache Base; bildet nur mit Pikrinsäure ein beständiges Salz.

Naphthostyril,



Naphthostyril läßt sich aus Naphthalimid nach folgender Methode von Ullmann und Cassirer [1]) erhalten:

13,4 g fein gepulvertes Naphthalimid (s. unten) werden in einer Schale mit einer Lösung von 5,9 g Ätznatron in 50 ccm Wasser übergossen, und unter Rühren und schwachem Erwärmen allmählich noch mit etwa 150 ccm Wasser versetzt, wobei Lösung eintritt. Die Flüssigkeit wird noch warm durch ein Faltenfilter gegossen, wobei Spuren eines roten Niederschlages zurückbleiben. Das abgekühlte Filtrat versetzt man mit einer Hypochloritlösung, zu deren Herstellung man aus 4,4 g Kaliumpermanganat mit Salzsäure Chlor entwickelt und dasselbe in einer eisgekühlten Lauge, welche 9 g Ätznatron enthält, absorbiert. Bei der Oxydation steigt die Temperatur von 15° alsbald auf 25°, und zu gleicher Zeit scheiden sich glänzende Kristalle aus. Nach Ablauf einer Stunde erwärmt man die Masse einige Zeit auf 70°, fügt dann Natriumbisulfitlösung hinzu und filtriert das ausgeschiedene Naphtalimid (5 g) nach dem Erkalten ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure stark sauer gemacht, 20 Minuten zum Sieden erhitzt, das in gelbgrünen Nadeln ausgeschiedene Naphthostyril nach dem Abkühlen abgesaugt und zur Entfernung von Naphthalsäure mit Sodalösung ausgekocht, wobei 4 g Naphthostyril zurückbleiben. Weitere 0,35 g scheiden sich beim Einengen der essigsauren Mutterlauge aus.

Das Rohprodukt ist sehr rein. Es schmilzt bei 180°, nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 181°.

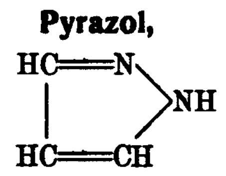
Das für den Versuch notwendige Naphthalimid stellt man dar durch Erhitzen von Naphthalsäure auf 180°, wobei Naphthalsäureanhy-

[1]) Ber. 43 (1910) 440.

drid entsteht, das aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,48) umkristallisiert wird (Schm. 274°). Dieses Anhydrid wird mit konz. Ammoniak gekocht und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 300°).

Eigenschaften: Feine grünliche Nadeln vom Schmp. 181°. Sublimiert in gelben Nadeln. Etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in Äther.

Pyrazol,



In kleinen Mengen kann Pyrazol leicht nach folgender Methode Pechmanns[1]) aus Diazomethan und Acetylen erhalten werden:

Man entwickelt Acetylen in einem Kippschen Apparat und leitet das Gas durch eine Waschflasche mit angesäuerter Bleiacetatlösung, dann durch konz. Schwefelsäure und einen Chlorcalciumturm. Letzterer wird durch ein Gasleitungsrohr luftdicht mit einer Stöpselflasche verbunden, welche ätherische Diazomethanlösung enthält und in Eiswasser steht. Das Einleitungsrohr wird zuerst gelockert, um durch einen lebhaften Acetylenstrom die Luft aus dem Apparat zu verdrängen; dann wird es luftdicht aufgesetzt und das Ganze sich selbst überlassen, wobei es zweckmäßig ist, die Absorptionsflasche häufig zu schütteln. Bei Anwendung der Quantität Diazomethan, welche aus 8 ccm Nitrosodimethylurethan gewonnen wird (ungefähr 1,5 g), ist die gelbe Farbe der Diazoverbindung erst nach Ablauf mehrerer Tage verschwunden. Man destilliert dann die ätherische Lösung zum größten Teil ab und gießt den Rückstand in eine Schale, wo er allmählich zu prächtigen Prismen von Pyrazol erstarrt. Durch Umkristallisieren mit Äther wird das Produkt gereinigt.

Ausbeute etwa 50% der Theorie.

Für die Darstellung von Pyrazol in größerem Maßstab ist nach Knorr und Hauberrisser[2]) der geeignetste Weg die Destillation von 3,5-Pyrazoldicarbonsäure. Die mehrere Stunden bei 170—180° getrocknete und fein zerriebene Säure wird in einen Fraktionierkolben gebracht, dessen Ansatz möglichst tief angesetzt ist. Der mit Thermometer und Kühlrohr versehene Kolben wird in ein Ölbad gesetzt und dieses erhitzt, wobei die Temperatur im Ölbade und Kolben möglichst gleichmäßig zunehmen soll. Trotz des vorsichtigen Trocknens enthält die Säure immer noch geringe Mengen Wasser, die sich an den kälteren

[1]) Ber. 31 (1898) 2950.

[2]) Hauberrisser, Dissertation, Jena 1895.

Teilen des Kolbens ansetzen und mit Filtrierpapier entfernt werden müssen. Etwa 4 Stunden nach Beginn des Erhitzens destillieren die ersten Pyrazoltropfen. Im Ölbade zeigt dann das Thermometer eine Temperatur von etwa 260—270°, im Kolben eine solche von 240°. Die Destillation dauert bei Anwendung von 156 g Pyrazoldicarbonsäure noch $1^1/_2$—2 Stunden. Zum Schluß wird der Kolben aus dem Ölbade genommen und mit freier Flamme erhitzt.

Die Ausbeute beträgt 85—87%.

Eigenschaften: Lange Nadeln (aus Äther) vom Schmp. 69 bis 70°; Sdp. 186—188°. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

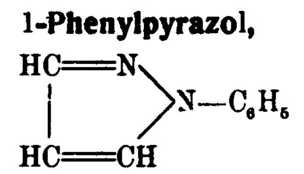
3,5-Dimethylpyrazol,

$H_3C—C═N$
$\quad | \qquad \rangle NH$
$HC═C - CH_3$

Die Darstellung von 3,5-Dimethylpyrazol gelingt nach Knorr und Rosengarten[1]) leicht durch Kondensation von Acetylaceton mit Hydrazinhydrat. Die Reaktion verläuft so stürmisch, daß sie unter Kühlung vorgenommen und außerdem das Hydrazinhydrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden muß. Nach dem Erkalten scheidet sich die Base in quantitativer Menge aus. Sie wird zweckmäßig mit Äther gesammelt und durch Destillation gereinigt.

Eigenschaften: Blättchen (aus Wasser, Äther oder Ligroin) vom Schmp. 107°. Sdp. 214° bei 750 mm Druck. Löslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Äther, Benzol und Chloroform. Mit Wasserdampf flüchtig. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

1-Phenylpyrazol,



Nach Balbiano[2]) werden 50 g Epichlorhydrin in 150 g trockenem Benzol gelöst und mit 120 g Phenylhydrazin 8—9 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei man, um das Sieden zu erleichtern, in den Kolben etwas Quecksilber bringt. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird der Rückstand mit 350—400 g 10proz. Schwefelsäure aufge-

[1]) v. Rosengarten, Dissertation, Jena 1892.

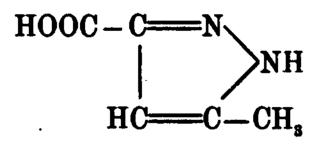
[2]) Gazz. chim. ital. 19 (1889) 128.

nommen und mit Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wird ausgeäthert und der Ätherrückstand destilliert.

Ausbeute ca. 58% der Theorie.

E i g e n s c h a f t e n : Goldgelbes Öl, das in einer Kältemischung erstarrt und bei 11—11,5° wieder schmilzt. Sdp. 246,5° (korr.).

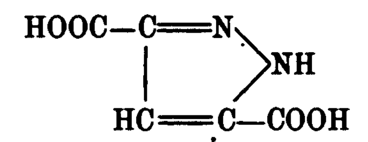
5-Methylpyrazol-3-carbonsäure,



Nach K n o r r [1]) werden 180 Teile (1 Mol.) Natriumsalz des Acetonoxalesters in eine Lösung von 56 Teilen Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 750 Teilen Wasser eingetragen. Nach ca. $^1/_2$ Stunde ist die Verseifung des Esters vollendet, und es werden jetzt unter Wasserkühlung 130 Teile (1 Mol.) fein zerriebenes Hydrazinsulfat unter Umrühren eingetragen. Das Sulfat löst sich auf und die Methylpyrazolcarbonsäure scheidet sich als schwerer sandiger Niederschlag aus. Sie wird mit Wasser gewaschen und kann aus der 8fachen Menge heißen Wassers umkristallisiert werden.

E i g e n s c h a f t e n : Derbe Prismen (aus heißem Wasser) vom Schmp. 236° (unter Zersetzung). Wenig löslich in kaltem Wasser, Eisessig, Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol, in verdünnten Mineralsäuren und Ammoniak.

3,5-Pyrazoldicarbonsäure,



Nach K n o r r und M a c d o n a l d [2]) oxydiert man 3,5-Dimethylpyrazol, indem man auf 5 g dieser Verbindung 200 g Wasser und 35 g Permanganat anwendet. Man erhitzt 3 Stunden im Wasserbade unter Überleiten von Kohlensäure. Das Filtrat wird auf 80 ccm eingedampft und mit 10 g Eisessig versetzt, worauf sich 5,2 g saures Kaliumsalz der Dicarbonsäure ausscheiden.

Man kann auch von der 5-Methylpyrazol-3-carbonsäure ausgehen. In diesem Fall gestaltet sich die Oxydation nach K n o r r [3]) folgendermaßen:

[1]) D. R.-P. 74 619; F r i e d l ä n d e r III, 938.

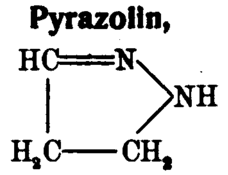
[2]) Ann. 279 (1894) 218.

[3]) D. R.-P. 74 619; F r i e d l ä n d e r III, 938.

126 Teile der Methylpyrazolcarbonsäure werden in Kalilauge (56 Teile KOH und 250 Teile Wasser) gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade erhitzt und unter beständigem Umrühren und Einleiten von Kohlensäure allmählich mit 350 Teilen fein gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach einigen Stunden ist die Oxydation beendet. Das Mangandioxydhydrat wird abfiltriert und durch Zusatz von 130 g Eisessig das saure Kaliumsalz der Dicarbonsäure ausgefällt. Zur Überführung des in kaltem Wasser schwer löslichen sauren Kaliumsalzes in die freie Säure verfährt man folgendermaßen: Je 100 g des Salzes werden in $^1/_2$ Liter kochender 5proz. Salzsäure gelöst. Beim Erkalten kristallisiert die Dicarbonsäure in langen haarfeinen Nadeln aus.

Eigenschaften: Dünne lange Nadeln (aus Wasser), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Die getrocknete Säure schmilzt bei 287 bis 290°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in heißem Wasser; sehr schwer löslich in Chloroform und Ligroin. Das Kristallwasser entweicht bei 110—120°.

Pyrazolin,



Man läßt nach Curtius und Wirsing[1]) Acrolein, gelöst im dreifachen Volumen Äther, in Hydrazinhydrat, das sich unter einer Ätherschicht befindet, allmählich eintropfen. Die wässerige Lösung wird bei 70° mit Salzsäure eingedampft; man filtriert vom ausgeschiedenen Hydrazinchlorhydrat ab, läßt über Ätzkali das Pyrazolinchlorhydrat auskristallisieren, wäscht es mit 90proz. und dann mit stärkerem Alkohol, hierauf mit Äther und setzt schließlich die Base mit Kalilauge in Freiheit.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 144°. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht schwach aminartig.

1-Phenylpyrazolin,

HC═N
N (Phenyl)
H_2C—CH_2

Phenylpyrazolin läßt sich nach Michaelis und Lampe[2]) leicht auf folgendem Weg gewinnen:

[1]) J. prakt. Chem. (2) 50 (1895) 531.

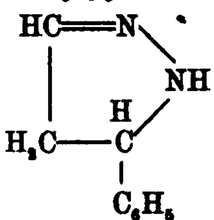
[2]) Ann. 274 (1893) 319.

Äquimolekulare Mengen von Phenylhydrazin und Trimethylenbromid werden mit der entsprechenden Menge Kalilauge in einem Kolben tüchtig durchgeschüttelt, worauf man das Reaktionsgemenge über Nacht unter Kühlung stehen läßt und dann 4—5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ölige Schicht mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus Phenylpyrazolin. Er wird mit 2proz. Schwefelsäure durchgeschüttelt und in deren Gegenwart der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Phenylpyrazolin destilliert dabei, allerdings ziemlich langsam, vollständig als Öl über, das in der Vorlage kristallinisch erstarrt.

Zur Reinigung wird die Base in heißem Ligroin (Sdp. 70—90°) gelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich in großen Tafeln ab, welche leicht einen Stich ins Gelbe zeigen, aber durch wiederholtes Umkristallisieren ganz farblos werden.

Eigenschaften: Große, schief abgeschnittene Tafeln vom Schmp. 51—52°. Merklich löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ebenso in starker Salzsäure, aus der es durch Zusatz von viel Wasser großenteils wieder gefällt wird.

5-Phenylpyrazolin,



Man erhitzt nach Rothenburg[1]) Zimtaldehyd mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Rohr einige Stunden auf 120°. Das Reaktionsprodukt schwimmt dann als Öl auf dem wasserhaltigen Hydrazinhydrat. Da es sich nicht gut unzersetzt destillieren läßt, wird es mit viel Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

Ausbeute quantitativ.

Eigenschaften: Öl von eigentümlichem Geruch; nicht unzersetzt destillierbar. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht ein in derben Prismen kristallisierendes Chlorhydrat eines Bis-5-phenylpyrazolins.

[1]) J. prakt. Chem. (2) **52** (1895) 53.

5-Pyrazolon,

$$\begin{array}{l} HC{=\!=}N\diagdown \\ | \qquad\quad NH \\ H_2C{-\!-}C\diagup \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad O \end{array}$$

Nach Knorr[1]) werden in 200 Teile Normalnatronlauge 13 Teile gepulvertes Hydrazinsulfat und 20 Teile rohen Natriumformylessigester eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, dann mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion (auf Lackmus) versetzt und in einer Platinschale rasch eingedampft.

Dem Verdampfungsrückstand wird durch Auskochen mit absolutem Alkohol das Pyrazolon neben Natriumsalzen entzogen. Zur Trennung des Pyrazolons von den Salzen nimmt man den nach dem Abtreiben des Alkohols hinterbleibenden Rückstand zweckmäßig mit wenig heißem, absolutem Alkohol auf und versetzt mit der ca. 10fachen Menge absoluten Äthers. Es scheiden sich die Natriumsalze (in nicht unbeträchtlichen Mengen Pyrazolonnatrium) als voluminöser, flockiger, äußerst hygroskopischer Niederschlag ab. Das eingedampfte Filtrat hinterläßt das Pyrazolon in Form farbloser Krusten, die in der Regel aschefrei sind. Andernfalls ist das geschilderte Reinigungsverfahren zu wiederholen. Das Präparat wird zuletzt am besten durch Umkristallisieren aus Toluol oder Xylol gereinigt.

Der zu dem Versuch notwendige rohe Natriumformylessigester wird nach Wislicenus[2]) erhalten, indem man Essigester und Ameisensäureester zu etwa gleichen Teilen gemischt langsam zu der doppelten Menge Äther zutropfen läßt, unter welchem sich Natriumdraht (im Mengenverhältnis von 1 Atom auf 1 Mol. Essigester) befindet. Unter Wasserstoffentwicklung scheidet sich eine gelbliche Masse ab, welche aus verschiedenartigen Natriumverbindungen besteht. Die Reaktion ist nach 48 Stunden in der Kälte vollendet. Das über Flanell und Papier abgesaugte Natriumsalz wird auf Tontellern getrocknet, zerrieben und zur Reinigung mit Äther digeriert. Man erhält so ein nahezu farbloses, staubendes Pulver, welches ca. 70% Reinsubstanz enthält.

Eigenschaften: Farblose Nädelchen (aus Toluol); sintert von 160° an zusammen und schmilzt bei 163—164°. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Sublimiert unter teilweiser Zersetzung.

[1]) Ber. **29** (1896) 253.

[2]) Ber. **20** (1887) 2931; s. auch Ber. **25** (1892) 1047.

N-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

```
H3C—C══N
    |     \
    |      N—C6H5
    |     /
H2C——C
     ||
     O
```

Nach Knorr[1]) werden 100 g Phenylhydrazin zu 125 g Acetessigester gefügt. Das gebildete Wasser wird abgehoben und das ölige Kondensationsprodukt etwa 2 Stunden im Wasserbade erwärmt, bis eine Probe beim Erkalten oder beim Übergießen mit Äther ganz fest wird. Die noch warme flüssige Masse wird unter Umrühren in wenig Äther eingegossen, der ein wenig gebildeten Farbstoff aufnimmt, die ausgeschiedene blendend weiße Kristallmasse mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Ausbeute ist quantitativ und das Produkt ohne weiteres rein.

Eigenschaften: Derbe Prismen (aus Wasser) vom Schmp. 127°. Destilliert fast unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon,

```
CH3—C——N—CH3
    ||    \
    ||     >N - C6H5
HC——C
     O
```

Antipyrin

Man erhitzt nach Knorr[2]) ein Gemisch gleicher Teile N-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, Jodmethyl und Methylalkohol im Rohr auf 100°. Die Reaktionsmasse wird durch Kochen mit wässeriger schwefliger Säure entfärbt, der Alkohol wird abdestilliert, und durch Zusatz von konz. Natronlauge das Antipyrin als Öl abgeschieden. Die Substanz wird mit Chloroform oder Benzol ausgeschüttelt und aus Toluol umkristallisiert.

Nach Grandmougin, Havas und Guyot[3]) kann man auch mit Dimethylsulfat methylieren. Man löst hierzu Natriumhydroxyd (1 Mol.) in möglichst wenig Wasser, fügt die Lösung von 1 Mol. Methylphenylpyrazolon in Methylalkohol hinzu und methyliert bei Siedetemperatur mit 1,1 Mol. Dimethylsulfat. Die Operation wird am besten

[1]) Ber. 16 (1883) 2597.
[2]) Ber. 17 (1884) 549.
[3]) Chem. Ztg. 37 (1913) 812.

in einem Rundkolben vorgenommen, welcher mit Quecksilberverschluß, Kühler, Tropftrichter und einem gut wirkenden Rührer versehen ist. Nachdem alles Dimethylsulfat zugegeben ist, rührt man bis zum Erkalten, dampft die Hauptmenge des Alkohols ab, verdünnt mit warmem Wasser, filtriert von Verunreinigungen ab und zieht das Antipyrin mit Benzol aus. Durch Umkristallisieren aus Toluol läßt sich dasselbe reinigen.

Ausbeute 80%.

Eigenschaften: Schöne, farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 113°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther und Ligroin. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

5-Pyrazolon-3-carbonsäure,

```
HOOC—C═══N\
     |     >NH
     |    /
   H₂C———CO
```

Den Äthylester der 5-Pyrazolon-3-carbonsäure erhält man nach Rothenburg[1]) in folgender Weise:

Man fügt zu Oxalessigester, der mit der 4—5fachen Menge Alkohol verdünnt ist, langsam die berechnete Menge Hydrazinhydrat, wobei Erwärmung eintritt. Dann erhitzt man $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden und läßt erkalten, wobei sich die gesamte Menge des Pyrazolon-3-carbonsäurehydrazids,

```
H₂N · NH · OC—C═══N\
              |     >NH
              |    /
            H₂C———CO
```

das nebenbei gebildet wird, ausscheidet. Man filtriert ab, destilliert den Alkohol ab und gießt heiß in eine Schale, wobei die Masse vollständig erstarrt. Man saugt ab, wäscht mit Äther und kristallisiert aus Ätheralkohol (flache Nadeln), oder aus gleichen Teilen Alkohol, Eisessig und Wasser (weingelbe, große Primen) um (Schmp. 179°).

Zur Verseifung kocht man den Ester einige Zeit mit konz. Salzsäure bis zur Lösung, dampft ein, dunstet mehrere Male mit Alkohol ab und kristallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Eigenschaften: Kristallinische Masse, die sich oberhalb 250° zersetzt. In Ammoniak und Alkalien mit gelblicher Farbe löslich.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) 51 (1895) 53.

Indazol,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}\right\rangle NH$$

Nach E. Fischer und Seuffert[1]) löst man 5 g Chlorindazol (s. dort) in 50 g konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19) und trägt allmählich ca. 4 g Zinkstaub ein, so daß die Flüssigkeit sich erwärmt. Zum Schluß wird am Rückfluß gekocht, worauf man nochmals 4 g Zinkstaub zugibt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser kein Chlorindazol mehr ausscheidet, sondern klar bleibt. Aus der vom Zinkschlamm abfiltrierten Lösung läßt sich das Indazol durch Natronlauge schlecht ausscheiden, weil es mit dem Zinkhydroxyd eine Verbindung eingeht, die weder beim Kochen mit Wasser, noch beim Ausäthern das Indazol abgibt. Dagegen kommt man mit Ammoniak zum Ziel. Man versetzt die salzsaure Lösung mit einem Überschuß von Ammoniak und äthert aus. Bleibt ein Rückstand, der nicht in den Äther geht, so filtriert man ihn ab, löst in Salzsäure, fällt wieder mit überschüssigem Ammoniak und extrahiert mit Äther.

Die Ausbeute beträgt 3 g Indazol (Theorie 3,8 g). Das Produkt wird aus heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Feine Nadeln (aus heißem Wasser) vom Schmp. 146,5° (148° korr.). Sdp. 269—270° (Thermometer im Dampf) bei 743 mm Druck. Sublimiert schon bei 100°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und verdünnter Salzsäure, schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkalien.

3-Chlorindazol,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CCl\\N\end{matrix}\right\rangle NH$$

3-Chlorindazol läßt sich dadurch erhalten, daß man o-Hydrazinobenzoesäure im Einschlußrohr mit Phosphoroxychlorid behandelt.

Die zu der Operation nötige Hydrazinobenzoesäure wird nach E. Fischer[2]) in folgender Weise dargestellt: 1 Teil Anthranilsäurechlorhydrat wird in 3 Teilen Wasser und 1 Teil Salzsäure (spez. Gew. 1,14) gelöst und nach dem Abkühlen durch Zusatz der berechneten Menge Natriumnitrit in die Diazoverbindung verwandelt. Die klare Flüssigkeit

[1]) Ber. 34 (1901) 797. — [2]) Ber. 13 (1880) 681.

wird sofort in eine konzentrierte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit eingetragen. Das Gemisch färbt sich erst dunkelrot, später hellgelb und wird schließlich nach dem Ansäuern mit Essigsäure in ganz gelinder Wärme bis zur Entfärbung mit Zinkstaub behandelt. Die Lösung besitzt jetzt stark reduzierende Eigenschaften und enthält ein in Wasser lösliches hydrazinsulfonsaures Salz. Zur Spaltung des letzteren wird das Filtrat unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt, wobei das schon in der Kälte entstehende Chlorhydrat der Hydrazinobenzoesäure sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in starker Salzsäure fast vollständig (neben Chlornatrium) abscheidet. Von dem beigemengten Kochsalz läßt sich die Hydrazinverbindung durch Behandeln der filtrierten Kristallmasse mit kleinen Mengen kalten Wassers leicht trennen. Das so in einer Ausbeute von 80% der Theorie erhaltene Präparat ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Zur Überführung in das Chlorindazol wird nach Fischer und Seuffert[1]) Hydrazinobenzoesäurechlorhydrat mit der 7fachen Menge Phosphoroxychlorid 4 Stunden im Einschlußrohr auf 120° erhitzt; dann wird das überschüssige Phosphoroxychlorid unter stark vermindertem Druck vollständig abdestilliert und das zurückbleibende Chlorindazol mit Wasserdampf überdestilliert. Da es in kaltem Wasser so gut wie unlöslich ist, fällt es aus dem Destillat beim Erkalten fast vollständig aus. — Die Ausbeute beträgt ungefähr 75% der Theorie und das Produkt ist sehr rein.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

—COOH
—NH · NH_2 ⟶ CO, NH, NH ⟶ CCl, NH, N

Eigenschaften: Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 150° (korr.). Sublimierbar, Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich reichlich löslich in heißem Wasser.

2,4,5-Triphenylglyoxalin,

$C_6H_5 \cdot C$——NH
‖ ＞C · C_6H_5
$C_6H_5 \cdot C$——N

Lophin, 2,4,5-Triphenyl-imidazol

Pinner[2]) empfiehlt folgende Darstellungsmethode:

[1]) Ber. **34** (1901) 796. — [2]) Ber. **35** (1902) 4140.

Man erhitzt trockenes Hydrobenzamid (s. unten) in einem mit absteigendem Kühlrohr versehenen Kolben, bis eine durch heftiges Kochen sich kundgebende lebhafte Reaktion einzutreten beginnt. Nachdem die Reaktion nachgelassen, wird weiter erhitzt, bis im Kühlrohr das Destillat zu erstarren beginnt. Dann läßt man erkalten, zerkleinert die erstarrte Masse nach dem Zerschlagen des Kolbens und zieht sie zweimal mit je der doppelten Gewichtsmenge Äther aus. Der nicht gelöste Teil wird in der 4fachen Menge Pyridin aufgelöst. Beim Erkalten der kochend heiß filtrierten Lösung kristallisiert das Lophin zum weitaus größten Teil rein aus.

Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_3$ der Menge des zur Darstellung des angewandten Hydrobenzamids verwendeten Benzaldehyds.

Das für die Operation notwendige Hydrobenzamid, $(C_6H_5 \cdot CH)_3N_2$, erhält man, indem man Benzaldehyd mit konz. wässerigem Ammoniak 8 Tage zusammen stehen läßt, die gebildete Kristallmasse mit Wasser und Äther wäscht und aus Alkohol umkristallisiert (Schmp. 110°).

Eigenschaften: Feine Nadeln vom Schmp. 275°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser. 100 Teile absoluter Alkohol lösen bei 21° 0,88 Teile, bei Siedehitze 2,72 Teile. 100 Teile Äther lösen bei 20—21° 0,32 Teile.

2,4,5-Triphenyldihydroglyoxalin,

```
          H
C6H5 · C——NH
       |     \
       |      >C · C6H5
       |     //
C6H5 · C——N
          H
```

Amarin, 2,4,5-Triphenyl-imidazolin

Bahrmann[1]) empfiehlt folgende Darstellungsweise:

Man erhitzt Hydrobenzamid (s. unter Lophin) 3—4 Stunden lang (bei größeren Mengen etwas länger) auf ca. 130°. Das so erhaltene Rohprodukt bildet eine schwach braungelbe, durchsichtige, glasartige Masse. Es wird in heißem Alkohol gelöst und die Lösung heiß mit Salzsäure neutralisiert. Beim Erkalten setzt sich das Amarinchlorhydrat in kleinen, farblosen Kristallen ab. Diese werden von der Mutterlauge getrennt, abgepreßt und wieder in heißem Alkohol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Amarin als weißes Gerinnsel, beim Erkalten z. T. auch gut kristallisiert aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wird das Produkt wiederholt mit heißem Wasser aus-

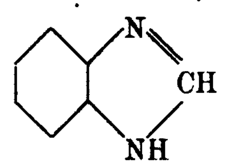
[1]) J. prakt. Chem. (2) 27 (1883) 296.

gezogen, in verdünnter Essigsäure gelöst, filtriert, abermals mit Ammoniak gefällt und nun noch aus Alkohol oder Äther umkristallisiert.

Diese zweimalige Fällung (zuerst aus Alkohol, dann aus Essigsäure) ist zweckmäßig; die Behandlung mit Alkohol allein entfernt nämlich nicht gewisse Begleitstoffe (besonders Lophin), die in Essigsäure unlöslich sind.

Eigenschaften: Säulen (aus wasserhaltigem Alkohol), welche $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthalten und bei 100° schmelzen. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 130—131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Schmeckt schwach bitter. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch.

Benzimidazol,



o-Phenylenformamidin

Nach Grassi-Christaldi und Lombardi[1]) mischt man 44 g Chloroform und 50 g Kaliumhydroxyd (gelöst in 170 ccm Alkohol) mit 20 g o-Phenylendiaminchlorhydrat. Es tritt starke Wärmeentwicklung und gleichzeitig Isonitrilgeruch auf, der allmählich wieder verschwindet, wenn das Ganze 1 Stunde auf etwa 50° gehalten wird. Man destilliert dann den Alkohol und den Chloroformüberschuß im Vakuum ab, behandelt den Rückstand mit Wasserdampf und schüttelt die hinterbleibende alkalische Lösung mit Äther aus. Die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit etwas Äther von harzigen Stoffen befreit und dann aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Rhombische Kristalle (aus Alkohol) vom Schmp. 170°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Säuren und daraus mit Ammoniak fällbar. Auch in wäßrigen Alkalien löslich.

5,5-Diphenylhydantoin,

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2 : C \cdot NH \\ \qquad\quad | \qquad > CO \\ \qquad\; OC \cdot NH \end{array}$$

Diphenylhydantoin läßt sich aus Benzil und Harnstoff nach H. Biltz und K. Seydel[2]) bequem in folgender Weise erhalten:

[1]) Gazz. chim. ital. **25** I, 224; Ber. **28** (1895) 392 R.

[2]) Ber. **44** (1911) 411.

Eine siedende Lösung von 5 g Natrium in 600 ccm Alkohol wird mit 12 g Harnstoff (etwa $1^1/_2$ Mol.) und nach dessen Lösung mit 25 g Benzil versetzt. Nach halbstündigem Kochen wird die Hälfte des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit etwa 2 Liter Wasser und etwas Natriumacetat versetzt. Am nächsten Tage wird das ausgeschiedene Diphenylacetylendiurein (etwa 8 g) abgesaugt und das Filtrat mit Kohlendioxyd gesättigt. Es fallen 20—21 g Diphenylhydantoin in kleinen Kristallen aus. Zur Reinigung wird das Präparat entweder mit verdünnter Natronlauge gelöst und das Filtrat mit Kohlendioxyd gefällt, oder es wird aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Kristalle vom Schmp. 286°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; schwer löslich in Benzol und Chloroform; unlöslich in Wasser. Löst sich auch in verdünnter Natronlauge, nicht aber in Sodalösung.

Benzoxazol,

O
CH
N

Benzoxazol entsteht nach einer Beobachtung von Ladenburg[1]) beim Erhitzen von o-Amidophenol mit Ameisensäure. Nach E. Bamberger[2]) verfährt man zweckmäßig folgendermaßen:

Man erhitzt gleiche Teile von Ameisensäure und o-Amidophenol längere Zeit am Rückflußkühler und läßt die Flüssigkeit dann erkalten. Sie erstarrt zu einem steifen Brei stahlgrauer, fast farbloser Kristalle von nahezu reinem Formylamidophenol. Man saugt die Kristalle ab; mittels Äther lassen sich dem Filtrat noch geringe Mengen dieses Zwischenprodukts entziehen (Schmp. 124—125°).

Das Formylamidophenol wird nun unter Rückflußkühlung eine Stunde auf 160—170° erhitzt, wobei außer Wasser auch etwas Ameisensäure entsteht. Dann wird das Reaktionsgemisch in einem mit Stopfen und Thermometer versehenen Fraktionierkölbchen in einem Paraffinbad auf 220° erhitzt, wobei man das Kölbchen so stellt, daß sein (offenes) Ansatzrohr schräg nach oben gerichtet ist und das von der Reaktion erzeugte Wasser entweichen kann. Ist die Reaktion beendet, so stellt sich das Thermometer auf eine konstante Temperatur (etwa 182—183°)

[1]) Ber. 10 (1877) 1124.

[2]) Ber. 36 (1903) 2052.

ein. Nunmehr wird das Kölbchen senkrecht gestellt und sein Inhalt destilliert. Es destilliert reines Benzoxazol über, das in der Vorlage völlig erstarrt.

Eigenschaften: Prismen vom Schmp. 30,5°; Sdp. 182,5°. Die Substanz besitzt penetranten, an Anthranil erinnernden Geruch. Sie ist mit Wasserdampf sehr flüchtig und hat schwach basische Eigenschaften.

Benzthiazol,

S CH N

Nach Reissert [1]) verfährt man folgendermaßen:

Je 30 g benzthiazolcarbonsaures Natrium (s. unter Benzthiazolcarbonsäure) werden mit 60 g 10proz. Salzsäure und 100 g Wasser am Rückflußkühler gekocht, bis das Salz vollkommen verschwunden ist und sich an seiner Stelle ein hellgelbes Öl abgeschieden hat. Man macht nun alkalisch, äthert dreimal aus, trocknet die Ätherlösung mit Chlorcalcium, treibt den Äther ab und reinigt das Benzthiazol durch fraktionierte Destillation.

Ausbeute 18 g (90% der Theorie).

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 230°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol. Reagiert neutral.

2-Pheaylbenzthiazol,

S $C \cdot C_6H_5$ N

Nach H. Erdmann [2]) verfährt man in folgender Weise:

90 g Benzylanilin werden in einem Fraktionierkolben mit 100 g Schwefel innig gemischt und im Ölbade auf 180° erhitzt. Das bei der Reaktion in großen Mengen auftretende Schwefelwasserstoffgas wird in die untere Öffnung eines Bunsenbrenners geleitet und so unschädlich gemacht. Man steigert die Temperatur des Ölbades allmählich auf 220° und erhält so lange auf dieser Temperatur, als noch Schwefelwasserstoff entweicht. Dann versieht man den Fraktionierkolben mit einer Vorlage und verbindet den Apparat mit der Saugpumpe. Während der Fraktio-

[1]) Ber. 38 (1905) 3432.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

nierkolben anhaltend auf 220° erhitzt wird, destilliert nun das Reaktionsprodukt unter stark vermindertem Druck ab. Das übergegangene Produkt kristallisiert man aus Alkohol um.

Statt das geschmolzene Rohprodukt unter vermindertem Druck zu destillieren, kann man ihm auch das Phenylbenzthiazol durch Erwärmen mit konz. Salzsäure entziehen. Die filtrierte salzsaure Lösung gesteht auf Zusatz des 3—4fachen Volumens Wasser zu einem Brei weißer Nädelchen, in denen die fast reine Verbindung vorliegt.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + 3S = C_6H_4<^{N}_{S}>C \cdot C_6H_5 + 2H_2S.$$

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 115°. Der Geruch erinnert namentlich beim Erwärmen an den der Teerosen und Geranien.

Benzthiazolcarbonsäure,

(Strukturformel: Benzolring anelliert mit S und N, C · COOH)

Benzthiazolcarbonsäure erhält man nach Reissert[1]) in folgender Weise:

40,6 g thiooxanilsaures Natrium (s. unten) werden in 480 g 5proz. Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Umschwenken 900 g einer 20proz. Ferricyankaliumlösung langsam zufließen. Die Lösung nimmt dabei starken Isonitrilgeruch an. Schon während der Oxydation beginnt die Ausscheidung eines kristallinischen, kaum gefärbten Niederschlages. Man läßt einige Zeit stehen, filtriert ab und säuert das Filtrat an; hierbei fällt noch eine kleine Menge Benzthiazolcarbonsäure aus; der Rest läßt sich durch Ausäthern gewinnen. Der aus der alkalischen Lösung auskristallisierte Niederschlag besteht aus fast ganz reinem benzthiazolcarbonsaurem Natrium, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Ausbeute 33,5 g Natriumsalz und 4 g freie Säure (94,5% der Theorie).

Die Reinigung der Benzthiazolcarbonsäure geschieht am besten in der Weise, daß man ihr Natriumsalz aus Wasser umkristallisiert, dann in möglichst wenig lauwarmem Wasser löst und mit Salzsäure fällt. Man erhält die Säure so in kleinen Nädelchen (Schmp. 108°, unter heftigem Aufschäumen).

[1]) Ber. 37 (1904) 3731.

Das für die obige Operation nötige thiooxanilsaure Natrium stellt man nach R e i s s e r t[1]) über den Thiooxanilsäureäthylester dar. 50 g Oxanilsäureester[2]) werden im Rundkolben am Rückflußkühler im Ölbade in 500 g Xylol gelöst; in die siedende Lösung trägt man 14 g feingepulvertes Phosphorpentasulfid (ber. 11,5 g) ein. Die Mischung wird unter zeitweiligem Umschwenken eine Stunde im kräftigen Sieden erhalten, wobei sie sich zunächst rotgelb, dann tiefrot färbt, während sich an den Kolbenwandungen dunkelbraune Massen absetzen. Die Lösung wird heiß filtriert und der Rückstand mit Xylol ausgewaschen. Beim Erkalten scheiden sich noch geringe Mengen schmieriger Nebenprodukte ab. Die davon abgetrennte Xylollösung wird mit Wasserdampf destilliert; das übergehende Xylol ist durch kleine Mengen saurer, flüchtiger Nebenprodukte gelb gefärbt. Der im Kolben verbleibende ölige Rückstand wird vom Wasser getrennt, mit etwas Natriumcarbonatlösung durchgeschüttelt und mit Äther extrahiert; die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand bildet eine dunkelbraunrote Flüssigkeit (ca. 51,5 g) und besteht größtenteils aus Thiooxanilsäureester, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot COOC_2H_5$.

51,5 g dieses rohen Esters werden in 10proz. Natronlauge gelöst, vom Ungelösten abfiltriert; nach kurzem Stehen wird die klare Lösung mit Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich die Säure als voluminöse, rötlichgelbe Kristallmasse ab. Sie wird zur Reinigung nochmals in Natriumcarbonatlösung aufgenommen, wobei ein Gemisch von Thio- und Dithiooxanilid in geringer Menge zurückbleibt, und wieder mit Salzsäure gefällt und mit Wasser ausgewaschen.

Ausbeute 35 g Säure (73% der Theorie).

Zur Überführung in das Natriumsalz werden 90,5 g Säure, evtl. unter gelindem Erwärmen, in 20 ccm 96proz. Alkohol gelöst und zu der kalten Lösung 200 g 10proz. Natronlauge zugesetzt. Den sofort entstehenden dicken Brei rührt man gut durch. Dann saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach, bis dieser fast farblos abläuft, trocknet auf Ton und kristallisiert aus 50proz. Alkohol um. (Hellgelbe, glänzende Blättchen.)

E i g e n s c h a f t e n : Kleine Nädelchen, die bei 108° unter heftigem Aufschäumen und Zerfall in Benzthiazol und Kohlensäure schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aceton.

---

[1]) Ber. 37 (1904) 1372.

[2]) Oxanilsäureester wird nach K l i n g e r (Ann. 184 [1877] 263) erhalten durch 4—5 Stunden langes Kochen von 250 g Oxalsäurediäthylester mit 156 Teilen Anilin. Man zieht die Masse mit warmem 90proz. Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung. Tafeln oder Prismen vom Schmp. 66—67°.

Benzothiazolin,

$$\begin{array}{c} C_6H_4 \begin{cases} S \\ NH \end{cases} CH_2 \end{array}$$

Zur Gewinnung von Benzothiazolin verfährt man nach M. Claasz[1]) folgendermaßen: 4,8 g Amidothiophenolchlorhydrat werden in 100 ccm Wasser im Scheidetrichter gelöst, mit 40—50 ccm Äther überschichtet und mit 2,3 ccm 40proz. Formaldehydlösung kurze Zeit durchgeschüttelt. Die Kondensation erfolgt momentan. Die getrocknete und filtrierte Ätherlösung hinterläßt Benzthiazolin als gelbes, zähes Öl, das durch Destillation im Vakuum gereinigt wird.

Das für den Versuch notwendige o-Amidothiophenol erhält man am einfachsten nach folgendem Verfahren von A. W. Hofmann[2]): Man verschmilzt in einem Kupfertiegel 50 g 2-Phenylbenzthiazol mit 200 g Kaliumhydroxyd, das mit wenig Wasser angefeuchtet ist. Die Schmelze ist nach 10—15 Minuten beendet. Sobald die Masse heftig aufschäumt, wird die Flamme entfernt. Während der Operation entwickeln sich scharfe Dämpfe; man muß daher unter einem gut wirkenden Abzug arbeiten. Die einigermaßen erkaltete Schmelze wird nunmehr mit siedendem Wasser übergossen: man erhält eine dunkel gefärbte Lösung, in welcher etwas nicht umgewandeltes Ausgangsmaterial suspendiert ist. Die Flüssigkeit, in welcher sich neben Kaliumbenzoat das Kaliumsalz des Amidothiophenols befindet, wird mit Salzsäure nahezu neutralisiert, wobei ein kleiner Teil des Amidothiophenols in Freiheit gesetzt wird. Durch rasche Oxydation zum Disulfid erstarrt diese Substanz rasch. Das so gebildete Disulfid wird abfiltriert, und das stark verdünnte Filtrat allmählich mit einer Lösung von Kaliumdichromat versetzt, das sofort einen bräunlichen Niederschlag hervorbringt. Dieser Niederschlag ist eine Mischung ebensolchem Disulfid mit hydratischem Chromoxyd. Sobald der Niederschlag anfängt, eine sehr dunkle Färbung anzunehmen, muß man mit dem Bichromatzusatz aufhören. Die Scheidung des Disulfids vom Chromschlamm wird durch mehrfaches Auskochen mit Alkohol bewerkstelligt. Bei richtiger Ausführung der Operation erhält man 70 bis 75% der theoretischen Ausbeute an o-Amidophenyldisulfid.

Aus dem Disulfid wird das Thiophenol dargestellt durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure; die entzinnte Lösung liefert beim Eindampfen das Chlorhydrat des o-Amidothiophenols in schönen Kristallen.

---

[1]) Ber. **45** (1912) 1030.

[2]) Ber. **20** (1887) 2260.

Da das Amidothiophenol auf der Haut böse Entzündungen hervorruft, so arbeite man mit aller Vorsicht und schütze die Hände durch Handschuhe!

E i g e n s c h a f t e n : Gelbes Öl vom Sdp. 270°. Unlöslich in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Äther, sehr leicht löslich in Chloroform.

Benzthiazolon,

```
          S
  /\    /  \
 |  |  |    CO
  \/    \  /
          NH
```

Benzthiazolon läßt sich nach M. C l a a s z[1]) durch Einwirkung von Phosgen auf o-Amidothiophenol erhalten.

8 g Amidothiophenolchlorhydrat (s. darüber beim Benzthiazolin) werden im Scheidetrichter in ca. 100 ccm Wasser gelöst, mit Äther überschichtet und mit der berechneten Menge Sodalösung durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird dann abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und mit 25 g einer 20proz. Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Unter Erwärmung tritt Reaktion ein. Die abgespaltete Salzsäure fällt $^2/_3$ des Amidothiophenols wieder als Chlorhydrat, das abfiltriert wird. Das Filtrat wird eingedampft und der ölige Rückstand, welcher alsbald erstarrt, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. — Ausbeute 2,5 g.

E i g e n s c h a f t e n : Feine weiße Nadeln vom Schmp. 128°.

1-Phenyl-1,2,3-triazol,

```
N——CH
‖   ‖
N   CH
 \ /
  N
  |
 C6H5
```

Phenylazid läßt sich mit Acetylen zu Phenyltriazol kondensieren. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

```
N        CH        N——CH
|||  +   |||   =   ‖   ‖
N        CH        N   CH
 \\                 \ /
   N                 N

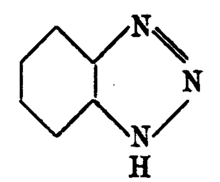
  C6H5              C6H5
```

[1]) Ber. 45 (1912) 1030.

Nach Dimroth und Fester[1]) erhitzt man 20 g Aceton, das bei 0° mit reinem und trockenem Acetylen gesättigt wurde, mit 1 g Phenylazid im Einschmelzrohr 40 Stunden im kochenden Wasserbade. Das Zuschmelzen Acetylen enthaltender Glasröhren macht Schwierigkeit, da der sich in feiner Verteilung ausscheidende Kohlenstoff das Glas brüchig macht. Man verdrängt deshalb vorher das Acetylen aus dem Glasraum der Röhre durch Kohlendioxyd. Verdunstet man das Aceton, so hinterbleibt Phenyltriazol in schönen, nur schwach bräunlich gefärbten Kristallen. Man kristallisiert es aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Ausbeute 1,1 g.

Eigenschaften: Angenehm aromatisch riechende Kristalle vom Schmp. 56°. Mäßig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Azimidobenzol,

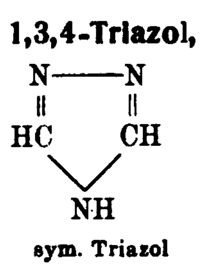


Benzo-1,2,3-Triazol

Nach Ladenburg[2]) läßt man zu einer sehr verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von o-Phenylendiaminsulfat (1 Mol.) unter Kühlung eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit (1 Mol.) zutropfen. Dann erhitzt man zum Kochen, filtriert von einer kleinen Menge schwarzen Harzes ab, schüttelt mehrmals mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung und destilliert den Äther ab. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das bald kristallinisch erstarrt. Das Produkt wird durch mehrfache Kristallisation aus einem Gemisch von Benzol und Toluol gereinigt und so in farblosen Kristallen erhalten.

Eigenschaften: Farblose, perlmutterglänzende Nadeln vom Schmp. 99—100°.

1,3,4-Triazol,



sym. Triazol

Am einfachsten erhält man sym. Triazol, wenn man nach Pelliz-

[1]) Ber. 43 (1910) 2222. — [2]) Ber. 9 (1876) 221.

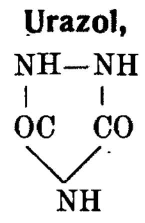
zari[1]) äquimolekulare Mengen von Formhydrazid und Formamid langsam auf 100° erwärmt, wobei Wasser und Ammoniak entweicht. Nach einer halben Stunde steigert man die Temperatur; bei 260° destilliert dann fast reines Triazol über, das zur völligen Reinigung nur noch einmal umsublimiert werden muß. Ausbeute etwa die Hälfte der Theorie.

Statt von Formhydrazid auszugehen, kann man auch ein Gemisch von 1 Mol. Hydrazinchlorhydrat und 2 Mol. Formamid oder 2 Mol. Ammoniumformiat anwenden. Doch ist in diesem Fall die Ausbeute schlechter.

Zur Darstellung des Formhydrazids, $HCO \cdot NH \cdot NH_2$, vereinigt man nach Curtius, Schöfer und Schwan[2]) molekulare Mengen Ameisensäureester und Hydrazinhydrat. Das Gemisch erwärmt sich und erstarrt im Vakuum nach mehrtägigem Stehen zu großen, durchsichtigen Tafeln. Man saugt dieselben ab und stellt die Mutterlauge zur weiteren Kristallisation wieder in den Vakuumexsikkator. Infolge der bedeutenden Löslichkeit der Substanz ist es schwer, eine vollständige Ausbeute zu erzielen. Zur Reinigung kristallisiert man aus wenig warmem, absolutem Alkohol um. (Hygroskopische Tafeln vom Schmp. 54°.)

Eigenschaften: Das sym. Triazol kristallisiert in langen, fast geruchlosen, farblosen Nadeln (aus trockenem Äther) vom Schmp. 120—121°; es sublimiert noch vor dem Schmelzen. Sdp. 260°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Urazol,



3,5-Diketotriazolidin

Nach Stollé und Krauch[3]) werden 10 g Biuret (1 Mol.) mit 20 g Hydrazinhydrat (4 Mol.) im Fraktionierkolben 3 Stunden auf 108° erhitzt. Während des Erhitzens erfolgt lebhafte Ammoniakentwicklung und die Masse wird allmählich fest. Alsdann wird im Vakuum das überschüssige Hydrazinhydrat abdestilliert. Der weiße Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten von ausgeschiedenem unveränderten Biuret filtriert. Man setzt dann verdünnte Salzsäure zu und

[1]) Gazz. chim. ital. **24** II, 222; Ber. **27** (1894) 801 R.

[2]) J. prakt. Chem. (2) **51** (1895) 180.

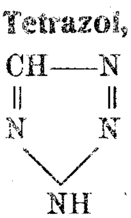
[3]) J. prakt. Chem. **88** (1913) 313; s. auch Ann. **288** (1894) 41; Gazz. chim. ital. **24** (1894) 499, Bd. I.

schüttelt mit Benzaldehyd, wobei Benzalazin ausfällt. Es wird filtriert und das Filtrat nach dem Durchschütteln mit Äther auf dem Wasserbade eingedampft.

Ausbeute: 5 g reines Urazol.

Eigenschaften: Urazol kristallisiert in farblosen, schuppenförmigen, matten Tafeln und Blättchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Schmp. 244°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, äußerst schwer in Äther. Reagiert sauer und reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Tetrazol,



Nach Dimroth und Fester[1]) werden je 40 ccm alkoholischer $1^1/_2$proz. Stickstoffwasserstofflösung mit $1^1/_2$ ccm wasserfreier Blausäure 2—3 Tage auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols erhält man das Tetrazol in Form hygroskopischer Kristalle.

Ausbeute ca. 80% der Theorie.

Eigenschaften: Glänzende farblose Prismen (aus Toluol + Alkohol), Blättchen (aus Alkohol) vom Schmp. 155°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und Benzol. Reagiert sauer. Die Salze sind explosiv.

5-Amidotetrazol,

N——C—NH_2
‖ ‖
N N
\ /
NH

Amidotetrazotsäure

Amidotetrazol läßt sich nach Thiele[2]) leicht aus Diazoguanidinnitrat erhalten. 137 g Amidoguanidinnitrat (1 Mol.) werden mit 200 ccm (1 Mol.) 5fach normaler Salpetersäure übergossen. In das Gemisch läßt man 5fach normale Natriumnitritlösung einlaufen, bis alles Amidoguanidin in Diazoguanidin umgewandelt ist, was am Auftreten freier salpetriger Säure und Gelbfärbung der Flüssigkeit zu erkennen ist. Man

[1]) Ber. 43 (1910) 2223.

[2]) Ann. 270 (1892) 46, 45.

verhindert während der Diazotierung durch Kühlen mit Wasser, daß die Temperatur 40° übersteigt, läßt aber andererseits die Temperatur auch nicht zu sehr sinken, damit das Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des entstehenden Diazonitrates ist dabei nicht zu befürchten.

Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 1 Mol. festem Natriumacetat und kocht die Flüssigkeit auf. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit Blättern von Amidotetrazol. Durch Umkristallisieren aus reinem Wasser wird die Substanz leicht rein erhalten.

Eigenschaften: Glänzende Blätter oder große Prismen, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten und mit saurer Reaktion schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Schmp. 203° (korr.).

2,3-Dimethylchromon,

Dimethylchromon läßt sich nach Petschek und Simonis[1]) nach folgender Methode erhalten:

50 g kristallisiertes, trockenes Phenol werden in 50 g Methylacetessigester gelöst, mit 75 g Phosphorpentoxyd versetzt und gut durchgerührt. Gewöhnlich tritt sogleich eine heftige Reaktion ein; sie wird zweckmäßig durch Kühlen gemildert. Nach einer Viertelstunde erwärmt man auf dem siedenden Wasserbade, und zwar unter Durchrühren 2 Stunden lang. Man läßt dann ein wenig erkalten, versetzt wiederum mit 50 g Phenol und 50 g Phosphorpentoxyd und erhitzt nach gutem Umrühren weitere 2 Stunden unter Einsenken des Kolbens in das siedende Wasser. Durch eine dritte gleichartige Behandlung kann die Ausbeute noch erhöht werden.

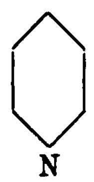
Das dunkle zähe Reaktionsgemisch wird nun mit Wasser behandelt, dann mit der Hälfte der zur Neutralisation der Phosphorsäure erforderlichen Menge Natronlauge versetzt, mit Kochsalz gesättigt und erschöpfend ausgeäthert. Der Äther wird durch Ausschütteln mit einer 5proz. Kalilauge (in Portionen, bis die Lauge farblos bleibt) von Phenol befreit, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und zum größten Teil

[1]) Ber. 46 (1913) 2015.

abdestilliert. Beim Verdunsten der letzten Ätherreste an einem kühlen Ort scheidet sich das Dimethylchromon in großen gelblichen Kristallen von ziemlich guter Reinheit aus. Ausbeute bis 17 g (d. i. 25% der Theorie). Man kristallisiert die Substanz aus wässerigem Alkohol oder aus heißem Wasser um.

Eigenschaften: Aus verdünntem Alkohol kristallisiert das 2,3-Dimethylchromon in wasserklaren Rhomben, aus heißem Wasser in dicken, farblosen Spießen. Schmp. 97°. Die Substanz ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform. Eisessig, Benzol, Alkohol und Aceton, weniger leicht in Äther. 100 Teile Wasser lösen bei 0° 0,5 g, bei 15° 1,5 g und bei 100° 4,5 g. Mit Wasserdämpfen ist die Substanz flüchtig. Die Lösung der Verbindung in 25proz. Salzsäure scheidet, der freiwilligen Verdunstung überlassen, das Chlorhydrat $C_{11}H_{10}O_2 \cdot HCl$ als weiße kristallinische Substanz aus.

Pyridin,



Pyridin läßt sich rationell nur in größerem Maßstab gewinnen. Um aus dem technischen gereinigten Produkt ganz reines Pyridin zu erhalten, verfährt man nach Ladenburg[1]) folgendermaßen:

Man löst 20 g Pyridin in 100 g 10proz. Salzsäure und versetzt mit einer Lösung von 135 g Quecksilberchlorid in 1 Liter heißem Wasser. Beim Erkalten kristallisiert die Doppelverbindung, $C_5H_5N, HCl \cdot 2HgCl_2$, in feinen Nadeln vom Schmp. 176°. Durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser wird die Substanz in etwas derberen Nadeln vom Schmp. 177—178° gewonnen. Aus diesem Salz wird durch Destillation mit Ätznatron die Base wieder abgeschieden. Sie wird durch mehrtägiges Stehen über festem Kaliumhydroxyd getrocknet und dann destilliert, wobei sie vollkommen konstant bei 115° siedet.

Eigenschaften: Charakteristisch riechende Flüssigkeit, welche, wenn rein, in der Kälte zu schönen Nadeln erstarrt, die dann bei 38,2° schmelzen. Sdp. 18,5° bei 12 mm Druck, 28,3° bei 21,9 mm, 34,3° bei 30,66 mm, 45,3° bei 60 mm, 50,8° bei 93,28 mm, 115,1° bei 760 mm. Spez. Gew. 0,9855 bei 15°. Mischbar mit Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln.

---

[1]) Ann. **247** (1888) 6.

2-Picolin,

$$\text{Pyridinring mit } -CH_3 \text{ in 2-Stellung (N)}$$

α-Methylpyridin

Reines 2-Picolin kann nach Ladenburg und Lange[1]) leicht in folgender Weise aus dem käuflichen Picolin (aus Knochenteer) abgeschieden werden:

50 g der bei 128—134° siedenden Fraktion des technischen Produktes werden in 170 g verdünnter, etwa 11proz. Salzsäure gelöst. Dazu setzt man etwas rauchende Salzsäure und dann eine heiße Lösung von 312 g Quecksilberchlorid in 4,5 l Wasser. Beim Erkalten kristallisiert das Doppelsalz in großen glänzenden Prismen und Blättern; einige Stunden später beginnt auch das Pyridindoppelsalz (s. unter Pyridin) anzuschießen, und dies ist der Zeitpunkt, wo die Mutterlauge durch Absaugen getrennt werden muß. Das gewonnene Salz wird aus heißem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure umkristallisiert, wodurch man es in schönen Prismen vom Schmp. 154° erhält. Durch seine Zerlegung mit Natronlauge erhält man reines 2-Picolin.

Die Ausbeute beträgt gewöhnlich 50—60% des angewandten Rohpicolins.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 129°. Spez. Gew. 0,95257 bei 10°. In allen Mengenverhältnissen mischbar mit Wasser.

3-Picolin,

$$\text{Pyridinring mit } -CH_3 \text{ in 3-Stellung (N)}$$

β-Methylpyridin

Reines 3-Picolin wird nach P. Schwarz[2]) in folgender Weise gewonnen:

200 g Phosphorsäureanhydrid werden in einem mehrere Liter fassenden Kolben mit 100 g scharf getrocknetem Ammoniumphosphat gleichmäßig überschichtet; dazu fügt man 250 g entwässertes Glycerin und erhitzt das Ganze im Sandbade am Rückflußkühler. Wenn sich die Masse

[1]) Ann. 247 (1888) 5.

[2]) Ber. 24 (1891) 1676

sehr stark aufbläht, entfernt man die Flamme, läßt das Gemisch zusammenfallen und erhitzt dann weiter. Nach etwa 50 Stunden wird der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, unter starker Kühlung nach und nach mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Destillation unterworfen, bis das Destillat nur noch schwach alkalisch reagiert. Da das Destillat die Base in starker Verdünnung enthält, so empfiehlt es sich, es mit festem Ätznatron zu versetzen und nochmals zu destillieren, wobei das 3-Picolin schon in den ersten Anteilen übergeht. Aus diesem Destillat wird die Base durch Ätzkali abgeschieden. Nach dem Trocknen mit Ätzkali verbleiben etwa 20 g Rohprodukt.

Die Ausbeute aus mehreren solchen Prozessen werden vereinigt und dann einer zweimaligen Destillation unterworfen. Man erhält etwa 80% der Rohbase als Destillat vom Sdp. 140,5—143°, wovon das meiste zwischen 141 und 142° siedet. Vor- und Nachlauf sind gering und werden entfernt. Die Isolierung des reinen 3-Picolins geschieht in der beim 2-Picolin beschriebenen Weise über das Quecksilberchloriddoppelsalz, das durch Umkristallisieren rein (Schmp. 147—149°) erhalten wird.

Eigenschaften: Wie Pyridin riechende Flüssigkeit vom Sdp. 141,5° (korr. 143,5°). Spez. Gew. bei 0° 0,97256. In allen Mengenverhältnissen mischbar mit Wasser.

Sym. Collidin,

CH_3

H_3C— [Pyridinring] —CH_3

N

2,4,6-Trimethylpyridin

Collidin wird nach Hantzsch[1]) erhalten durch Destillation von collidindicarbonsaurem Calcium mit Calciumoxyd.

Wie Mai und Aschoff[2]) gezeigt haben, läßt sich die Abspaltung der Carboxyle auch ausführen unter direkter Anwendung des Collidindicarbonsäurediäthylesters, was insofern eine Vereinfachung der Methode bedeutet, als aus diesem Ester nicht erst das Kalksalz in besonderer Operation dargestellt werden muß.

Man mischt nach den genannten Autoren 10 g des Esters mit ca. 50 g trockenem Natronkalk und unterwirft die Substanz der Destillation, wobei man zuerst mäßig (im Ölbade), dann ziemlich stark erhitzt. Das

[1]) Ann. 215 (1882) 32.

[2]) Ber. 25 (1892) 374.

erhaltene Destillat wird rektifiziert. Der bei 170—172° übergehende Anteil stellt Collidin dar. — Ausbeute 3,2 g (70% der Theorie).

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Sdp. 171—172°. Spez. Gew. 0,917 bei 15°. In kaltem Wasser beträchtlich löslich; die kalt gesättigte Lösung scheidet beim Erwärmen fast alles Collidin wieder aus.

3-Oxypyridin,

—OH

N

Die Darstellung von 3-Oxypyridin geschieht nach Weidel und Murmann[1]) in folgender Weise:

Man bringt pyridinsulfonsaures Ammonium mit etwa der 4fachen Menge Ätzkali in eine geräumige Silberschale und erhitzt im Ölbade auf 170—178°. Die Temperatur muß genau eingehalten und durch ein in die Schmelze eingesenktes Thermometer beobachtet werden. Hat man 1—2 Stunden auf die angegebene Temperatur erhitzt, so ist das Salz (das anfangs natürlich Ammoniak abgibt) quantitativ in 2-Oxypyridin übergegangen. Die Schmelze wird nun in Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion angesäuert und hierauf zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand liefert beim Behandeln mit Alkohol eine Lösung, aus welcher sich nach dem Abdestillieren das Oxypyridin als Chlorhydrat abscheidet. Dieses Rohprodukt wird direkt durch Versetzen mit einer sehr konz. Lösung von Natriumkarbonat zerlegt. Dabei wird das Oxypyridin in kleinen, noch dunkel gefärbten Kriställchen abgeschieden, die durch wiederholtes Umkristallisieren (evtl. mit Tierkohle) sehr leicht und ohne Verlust zu reinigen sind.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 129°. Destilliert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Pyridin-3-sulfonsäure,

—SO_3H

N

Nach H. Meyer und W. Ritter[2]) gelingt die Sulfonierung der Pyridins befriedigend bei folgender Arbeitsweise:

[1]) Monatsh. 16 (1895) 753. —[2]) Monatsh. 35 (1914) 769.

20 g Pyridinsulfat und 60 g Schwefelsäuremonohydrat werden unter Zusatz von 0,2 g Vanadylsnlfat in einer Retorte so weit eingedampft, daß die Masse dickflüssig und dunkelbraun erscheint. Die abdestillierte Schwefelsäure wird dann durch neue ersetzt und das Abdampfen wiederholt. Die Dauer dieser Behandlung soll ungefähr 2 Stunden betragen.

Die Isolierung des sulfonierten Produktes geschieht in folgender Weise: Man gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, macht die Flüssigkeit durch Zusatz von Bariumhydroxyd alkalisch und filtriert vom gebildeten Bariumsulfat ab. Dann destilliert man die Hauptmenge des Wassers ab, wodurch auch das noch vorhandene nicht sulfonierte Pyridin entfernt wird. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die heiße Lösung fällt man das überschüssige Bariumhydroxyd, worauf die Flüssigkeit wieder filtriert und noch weiter eingeengt wird. Schließlich wird durch Umsetzung mit Ammoniumcarbonat das an die Sulfonsäure gebundene Barium gefällt und diese selbst durch Eindampfen des Filtrats in Form ihres in Spießen kristallisierenden Ammoniumsalzes isoliert.

Ausbeute: 12 g reines, getrocknetes Ammoniumsalz. (Hat man das als Katalysator dienende Vanadylsulfat nicht zur Verfügung, so läßt sich die Sulfonierung auch ohne diesen Zusatz ausführen. Die Ausbeute beträgt dann aber nur 9 g.)

Die Darstellung der freien Sulfonsäure kann so geschehen, daß man das Ammoniumsalz mit etwas mehr als der nötigen Menge Bariumhydroxyd versetzt, die Lösung zur Entfernung des Ammoniaks einige Zeit erhitzt und dann durch Zusatz der gerade notwendigen Menge verdünnter Schwefelsäure das Barium ausfällt.

Eigenschaften: Nadeln, zuweilen schmale glänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; unlöslich in Äther.

3-Nitropyridin,

—NO_2

N

Nach F. Friedl[1]) kann man in folgender Weise Pyridin nitrieren: In einem Fraktionierkolben von 500 ccm werden 20 ccm reinstes wasserfreies Pyridin mit 40 g 100proz. Schwefelsäure und mit einem Stückchen Blumendraht[2]) versetzt. Zu diesem Gemisch, das

[1]) Monatsh. 34 (1913) 759.

[2]) Vgl. Kirpal und Reiter, Ber. 58 (1925) 699.

im Ölbade auf 290—300° erhitzt wird, läßt man im Verlauf von $2^1/_2$ bis 3 Stunden eine Lösung von 40 g Kaliumnitrat in 80 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) in sehr kleinen Tropfen gleichmäßig zulaufen. Man führt das zweckmäßig unter Verwendung eines zur Kapillare ausgezogenen Trichters oder Vorstoßes aus, der unten eine Schicht Glaswolle (zur Verhütung des Verstopfens der Kapillare mit Salpeterkristallen) trägt. Außerdem ist für eine gute Kühlung der Vorlage zu sorgen, da jeder einfallende Tropfen des Nitrierungsgemisches eine heftige Reaktion auslöst und leicht Verluste entstehen können. Nach Beendigung des Zulaufes der Salpetersäure bleibt beim Erkalten im Kolben ein Kuchen von Kaliumbisulfat, der nur geringe Mengen von Nitropyridin enthält. Das Destillat besteht in der Hauptsache aus einer salpetersaueren Lösung von Pyridin und Nitropyridin, welche nach dem Versetzen mit Natriumkarbonat im Überschuß und etwas Lauge ausgeäthert wird. Durch Lauge wird die vorher gelbgefärbte sodaalkalische Lösung intensiv rot; nach einiger Zeit verblaßt diese Färbung. Nach dem Ausäthern wird der Äther und das Pyridin abdestilliert; der ölige rotbraune Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit. Beim Abdestillieren des Äthers und des unveränderten Pyridins erleidet man infolge der leichten Flüchtigkeit des Nitropyridins unvermeidliche Verluste. Die Ausbeute beträgt etwa 4 g. Die Reinigung erfolgt zweckmäßig über das Nitrat, welches sehr leicht und ohne Verluste aus Wasser umkristallisiert werden kann.

Eigenschaften: 3-Nitropyridin bildet rein weiße, lange Nadeln, die bei 41° schmelzen; es siedet bei 216° (unk.). Es läßt sich mit Wasserdampf destillieren und ist auch bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. Die vollkommen reine Substanz besitzt einen nur ganz schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Wie die Base, so besitzen auch die Salze eine außerordentliche Kristallisationsfähigkeit.

3-Azoxypyridin,

—N=N—
||
O

N N

Azoxypyridin wird nach Friedl[1]) aus 3-Nitropyridin in folgender Weise gewonnen: 5 g 3-Nitropyridin (2 Mol.) werden mit einer Lösung von 6 g arseniger Säure (1 Mol.) und 8 g Ätznatron (9 Mol.) in 80 ccm Wasser durch 1 Stunde lebhaft am Rückflußkühler unter häufi-

[1]) Monatsh. 34 (1913) 763.

gem Schütteln gekocht. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich rötlich. Nach Beendigung der Reaktion erstarrt das am Boden befindliche Öl. außerdem scheiden sich aus der Reaktionsflüssigkeit lange Kristallnadeln des Azoxykörpers aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wird aus viel heißem Wasser umkristallisiert. Mit Äther kann man noch den Rest aus der alkalischen Mutterlauge extrahieren. Ausbeute 90%.

Eigenschaften: Azoxypyridin scheidet sich beim langsamen Erkalten der heißen wässerigen Lösung in prachtvoll seideglänzenden Nadeln ab, die bei 130—131° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser, Ligroin, Äther.

3-Azopyridin,

—N=N—

N N

Nach Friedl[1]) werden 5 g Azoxypyridin in 60 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 2 g Ätznatron in 4 ccm Wasser und von 6 g Zinkstaub am Rückfluß gekocht. Nach ungefähr $^1/_2$ Stunde wird die intensiv rotbraune Lösung abfiltriert vom Zinkstaub und mit 100 ccm Wasser versetzt. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbad läßt man langsam erkalten, wobei sich der Azokörper in Nadeln abscheidet. Ausbeute nahezu gleich der theoretischen.

Eigenschaften: Azopyridin bildet, aus viel Wasser umkristallisiert, orangerote Nadeln, die bei 142° eine rotbraune Schmelze liefern. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

Picolinsäure,

—COOH

N

Pyridin-2-carbonsäure

Zur Darstellung der Picolinsäure verfährt man nach Weidel[2]) am besten in folgender Weise:

[1]) Monatsh. 34 (1913) 764.

[2]) Ber. 12 (1879) 1992.

Je 50 g technisch reines, aus Knochenöl stammendes 2-Picolin (Sdp. 132—140°) werden in einen geräumigen Kolben mit Rückflußkühler eingetragen, in welchem sich eine siedend heiße Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in 4,5 Liter Wasser befindet. Alsbald gerät die Masse lebhaft ins Sieden. (Man hat schon vorher die Flamme entfernt, damit die Reaktion nicht zu stürmisch wird.) Wenn die Umsetzung allzu heftig verläuft, muß durch Kühlung des Kolbens die Einwirkung gemäßigt und erst dann wieder erhitzt werden, wenn die frei werdende Wärme nicht hinreicht, die Lösung im Kochen zu erhalten.

Sobald alles Permanganat verbraucht ist, läßt man erkalten und filtriert die nahezu farblose Flüssigkeit, welche noch den Geruch des Picolins besitzt, vom ausgeschiedenen Mangandioxyd. Das Filtrat wird zur Hälfte abdestilliert, um jene Menge (von 50 g ca. 9 g) des Ausgangsproduktes wiederzugewinnen, welche sich der Oxydation entzogen hat. Der Filterrückstand muß wiederholt ausgekocht werden, da er picolinsaures Salz äußerst hartnäckig zurückhält und man infolgedessen große Verluste erleiden kann. Endlich wird er in einer Schraubenpresse trocken gepreßt. Der Destillationsrückstand wird mit dem Waschwasser vereinigt und auf dem Wasserbade unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft.

Ist die Lösung (bei Anwendung von 200 g Picolin) auf ca. 2 Liter eingeengt, so wird mit Schwefelsäure genau neutralisiert und weiter eingedampft. Das ausgeschiedene Kaliumsulfat wird entfernt, mit Alkohol ausgewaschen und die Mutterlauge samt dem Alkohol bis zur Sirupdicke eingedampft. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse breiig. Das etwas feuchte Kristallmagma bringt man in einen Kolben und extrahiert es bis zur vollständigen Erschöpfung mit absolutem Alkohol.

Nach dem Abdestillieren und Vertreiben der letzten Mengen Alkohol erstarrt das Kaliumsalz zu einem aus feinen Nadeln und Blättchen bestehenden Kristallkuchen, welcher als Verunreinigung höchstens etwas Pottasche enthält.

Da das Ausgangsmaterial gewöhnlich nicht reines 2-Picolin sein wird, so liegt nun ein Gemisch der Kaliumsalze verschiedener Säuren vor. Die Trennung führt man am zweckmäßigsten über die Kupfersalze aus.

Man löst das Rohprodukt in Wasser und trägt eine nicht zu verdünnte Lösung von Kupferacetat bei 70° ein. Die Flüssigkeit färbt sich dabei tiefblau. Es fallen sofort schöne, metallglänzende, violette Blättchen und Nadeln aus, die nach dem Erkalten abfiltriert und gewaschen werden. Das Filtrat wird etwas eingedampft, um noch einen kleinen Rest dieser Verbindung, des picolinsauren Kupfers, zu erhalten. (Durch schwaches Ansäuern der Mutterlauge mit Essigsäure, erneutes Zufügen

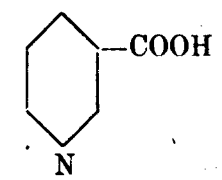
von Kupferacetat und Kochen entsteht in der Mutterlauge noch eine blaugrüne, undeutlich kristallinische Fällung von nicotinsauerem Kupfer.)

Um die Picolinsäure rein zu erhalten, kristallisiert man das schwerlösliche Kupfersalz aus Wasser 2—3mal um, wodurch etwas vorhandenes nicotinsaures Salz entfernt wird. Dann zersetzt man die Kupferverbindung mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze. Das Kupfersulfid scheidet sich dabei in so feiner Verteilung ab, daß es nicht abfiltriert werden kann, ein Übelstand, dem man dadurch begegnet, daß man in die Flüssigkeit, nachdem alles Salz zersetzt ist, Tierkohle einträgt und kocht. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Eindampfen die Säure in fast farblosen, feinen Nadeln, die nur aus Alkohol oder Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert werden müssen, um vollkommen rein zu sein.

Legt man keinen besonderen Wert darauf, die freie Säure zu isolieren, sondern ist das zu den meisten Umwandlungen der Säure brauchbare Chlorhydrat derselben ebenso erwünscht, so ist die Zersetzung des Kupfersalzes nach H. Meyer[1]) wesentlich erleichtert. Man löst nämlich dann das Kupfersalz in verdünnter Salzsäure und leitet in diese saure Lösung Schwefelwasserstoff ein. Fügt man noch ein wenig Bleikarbonat zu, so fällt unter diesen Umständen das Kupfersufid sehr rasch und vollständig nieder, und das vollkommen farblose Filtrat liefert nach dem Konzentrieren die Picolinsäure in Form des Chlorhydrates.

Eigenschaften: Nadeln vom Schmp. 134,5—136°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Nicotinsäure,



Pyridin-3-carbonsäure

Nicotinsäurenitril wird nach O. Fischer[2]) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110—120° leicht verseift. Nach dem Abdampfen der Salzsäure auf dem Wasserbade hinterbleibt ein Kristallbrei von Salmiak und Nicotinsäurechlorhydrat. Wasser scheidet farblose Körner der freien Säure ab. Der größte Teil der Nicotinsäure bleibt jedoch in der Mutter-

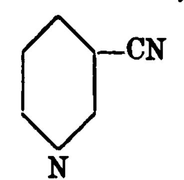
[1]) Monatsh. **23** (1902) 438, Anmerkung.

[2]) Ber. **15** (1882) 63.

lauge. Letztere wird deshalb stark konzentriert und kalt mit etwas Natriumacetat versetzt, worauf sich nach mehrstündigem Stehen die Nicotinsäure fast vollständig abscheidet. Sie wird durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Eigenschaften: Feine Nadeln vom Schmp. 232°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

Nicotinsäurenitril,



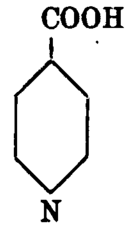
Pyridin-3-carbonsäurenitril

Nach O. Fischer[1]) wird bei 100° getrocknetes β-pyridinsulfonsaures Natrium mit dem dritten Teil seines Gewichtes reinem Cyankalium sorgfältig gemischt und aus einer Retorte im Sandbade destilliert. Es geht dabei zuerst Pyridin über, darauf ein helles Öl, welches bereits im Kühler erstarrt; zuletzt destilliert ein hochsiedendes gelbes Öl in geringer Menge. Auch Ammoniumcarbonat und Ammoniumcyanid bilden sich in kleiner Qualität.

Das Destillat wird mit Natronlauge versetzt und mit Äther extrahiert. Der Auszug hinterläßt beim Verdunsten einen Brei von Kristallen, die man durch Abpressen von öligen Beimengungen befreit und zweckmäßig aus Ligroin umkristallisiert.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 48—50°. Sdp. 240—245°. Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol usw., etwas schwerer in Ligroin. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich.

Isonicotinsäure,



Pyridin-4-carbonsäure

Der beste Wege zur Isonicotinsäure ist der, welcher von der Cinchomeronsäure ausgehend über das Cinchomeronsäureanhydrid, die Cin-

[1]) Ber. **15** (1882) 63.

chomeronmethylestersäure, das Silbersalz der letzteren und den daraus erhältlichen Isonicotinsäureester führt.

Die Überführung der Cinchomeronsäure in ihr Anhydrid geschieht nach Strache[1]) in folgender Weise: Man kocht die fein gepulverte Cinchomeronsäure mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid bis zu vollkommener Lösung, was etwa 1—2 Stunden in Anspruch nimmt. Wird das Essigsäureanhydrid nun durch Abdestillieren der braun gefärbten Lösung entfernt, so verflüchtigt sich ein beträchtlicher Teil des Cinchomeronsäureanhydrids mit den Dämpfen des letzteren. Es ist daher vorteilhafter, die Lösung im Vakuum über Ätzkalk einzudunsten. Der dunkelbraun gefärbte, in großen sechsseitigen Tafeln oder Prismen kristallisierte Rückstand läßt sich leicht durch Umkristallisieren aus Chloroform, in welchem die Cinchomeronsäure nicht löslich, deren Anhydrid aber leicht löslich ist, reinigen. Schmp. 77—78°. Ausbeute 65% der Theorie.

Die Überführung des Cinchomeronsäureanhydrids in die Methylestersäure wird nach Strache so ausgeführt, daß man das Anhydrid in absolutem Methylalkohol löst, die Lösung eindampft, den Rückstand mit Benzol aufnimmt, wiederum eindampft und den hinterbleibenden Sirup durch Reiben mit dem Glasstab zum Kristallisieren bringt. Schmp. 154°. Ausbeute ca. 98%.

Die weitere Behandlung geschieht nach Ternájgó[2]) folgendermaßen: Zur Darstellung des Silbersalzes wird der Ester in der 5- bis 6fachen Menge Wasser gelöst, mit einer etwa 7proz. Ammoniaklösung neutralisiert und dann mit einem kleinen Überschuß von wässerigem Silbernitrat unter fortwährendem Umrühren gefällt. Der schneeweiße Niederschlag wird nach 8—10stündigem Stehen abfiltriert und bis zum Verschwinden der Nitratreaktion gewaschen. Bei 100° getrocknet stellt das Salz zerrieben ein blendend weißes, luft- und lichtbeständiges Pulver dar. Ausbeute nahezu 93% der Theorie.

Die Überführung dieses Salzes in Isonicotinsäureester geschieht durch trockene Destillation. In ein ca. 35 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr von etwa 15 mm innerer Weite werden je 20 g des Silbersalzes locker eingefüllt. Das Ende des Rohres ist ausgezogen, in stumpfem Winkel nach unten gebogen und steckt in einem kleinen Dreikugelkühler, welcher mit der Vorlage in Verbindung steht. Außerdem werden noch mehrere mit Methylalkohol gefüllte Waschflaschen vorgelegt, um die bei der Zersetzung entstehenden, äußerst flüchtigen Dämpfe aufzufangen, wodurch ein erheblicher Verlust vermieden wird. Im vorderen Ende des schwer schmelzbaren Glasrohres steckt ein

[1]) Monatsh. 11 (1890) 134.

[2]) Monatsh. 21 (1900) 447.

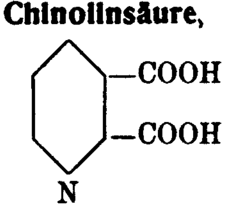
Kapillarrohr, durch welches der ganze Apparat zunächst mit trockenem Wasserstoffgas gefüllt wird. Beim Beginn der Operation wird der Apparat mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und evakuiert. Nach dem Evakuieren wird das Rohr vorsichtig und schwach erhitzt. wobei schon nach kurzer Zeit eine hellgelbe Flüssigkeit überdestilliert und die Vorlagen sich mit dichten weißgelben bis braunen Dämpfen füllen. die durch den vorgelegten Alkohol absorbiert. werden. Bei der bis zur schwachen Rotglut fortgesetzten Destillation wird das Destillat dunkelfarbig bis schwarz. Sobald die Entwicklung der Dämpfe aufhört, ist die Destillation beendet. und im Rohre bleibt ein grauschwarzer poröser. pyrophorischer Rückstand von Kohle und Silber.

In der ersten Vorlage sammelt sich die Hauptmenge des Isonicotinsäuremethylesters. Die vereinigten Flüssigkeiten aus den weiteren Vorlagen geben beim Abdestillieren einen Rückstand, der mit dem wesentlich reineren Produkt aus der ersten Vorlage vereinigt werden kann. Dieses Rohprodukt wird im Vakuum der Rektifikation unterworfen, wobei nach dreimaliger Wiederholung eine wasserklare. leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten wird, die unter 21 mm Druck konstant bei 104° (unkorr.) siedet und den reinen Ester darstellt. Ausbeute über 58% der Theorie.

Die Verseifung des Esters geht bei Anwendung einer 4—5proz. Lösung von Ätzkali glatt vor sich und ist in 1—2 Stunden vollendet, wobei der aromatische Geruch des Esters verschwindet. Nach der Verseifung wird die Lösung in der Siedehitze mit Kupferacetat gefällt und der Niederschlag. in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so aus Wasser gewonnene Säure kristallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln.

E i g e n s c h a f t e n : Weiße Nädelchen (aus Wasser), die im geschlossenen Rohr bei 317° schmelzen, beim offenen Erhitzen sublimieren, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem; sehr schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in kochendem Alkohol.

Chinolinsäure,



2,3-Pyridindicarbonsäure

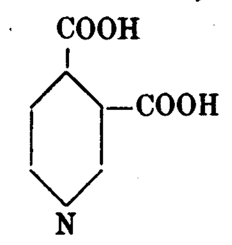
Die Darstellung von Chinolinsäure erfolgt nach C a m p s[1]) am besten nach folgender Methode:

[1]) Arch. Pharm. **240** (1902) 352.

Man läßt in eine auf 70—80° erwärmte Lösung von 250 g Kaliumpermanganat in 5 l Wasser, die sich in einem mit schräg aufsteigendem Kühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben auf einem Sandbade befindet, ohne Wärmezufuhr 25 g Chinolin einlaufen und erhitzt dann so lange zum Sieden, bis die rote Farbe des Permanganats nahezu verschwunden ist. Die vom Braunstein abgesaugte Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach der Neutralisation mit Schwefelsäure dampft man unter wiederholter Entfernung des ausgeschiedenen Kaliumsulfates bis zur dünnen Sirupkonsistenz ein und fällt dann unter Eiskühlung mit mäßig konz. Schwefelsäure (1 + 1). Die nach einiger Zeit, schneller beim Reiben mit dem Glasstab, sich als dichter, kristallinischer Niederschlag abscheidende, rötlich gefärbte Chinolinsäure wird zur Entfernung von anhaftendem Kaliumsulfat aus heißem schwefelsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Durch erneutes Lösen in heißem Wasser und längeres Kochen mit Tierkohle erhält man bei langsamem Erkalten die Säure in wohl ausgebildeten, fast farblosen Prismen.

E i g e n s c h a f t e n : Kurze, glänzende, monokline Prismen. Sintert unter Braunfärbung und merklicher Gasentwicklung bei 190 bis 195° zusammen, wird dann gegen 200° fest und schmilzt abermals bei 231°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol.

Cinchomeronsäure,



3,4-Pyridindicarbonsäure

Zur Darstellung von Cinchomeronsäure empfiehlt T e r n á j g ó [1]) folgende Methode:

In einer ca. 10 Liter fassenden tubulierten Retorte werden 250 g gepulvertes Chinin (Chininum purum des Handels) in 6 kg konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,400) gelöst und nach Zusatz von 1500 g roter rauchender Salpetersäure im schwachen Sieden erhalten. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig, mäßigt sich jedoch nach 15—20 Stunden, und die Entwicklung brauner Dämpfe wird immer schwächer. Nach etwa 150stündigem schwachem Sieden ist die Operation beendet, wo-

[1]) Monatsh. **21** (1900) 448.

bei die Lösung schwach weingelb und die überdestillierende Salpetersäure wasserhell geworden ist. (Bei starkem Sieden entstehen auf Kosten der Cinchomeronsäure nicht unansehnliche Mengen von Oxalsäure.) Nach dem Abdestillieren der Salpetersäure wird die Lösung in einer Schale auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer feuchten Kristallmasse eingedampft. Dieses Rohprodukt kristallisiert man aus Wasser um. Die schwach grüngelb gefärbten Kristalle werden nach dem Absaugen an der Pumpe unter Zusatz von verdünnter Salpetersäure in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und noch einigemal umkristallisiert. Das so in einer Ausbeute von 42% der Gewichtsmenge des angewandten Chinins erhältliche Produkt zeigt den Schmp. 246° (unkorr.).

Als gute und bequeme Reinigungsmethode empfiehlt Kaas[1]), die Rohsäure mit starker Salzsäure ins Chlorhydrat überzuführen und dieses durch Umkristallisieren aus verdünnter Salzsäure zu reinigen. Durch Zerlegen des Chlorhydrates mit viel Wasser wird dann die reine Säure vom Schmp. 258—259° erhalten.

Eigenschaften: Körner (aus reinem Wasser), Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 258—259°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leichter in salpetersäurehaltigem. Wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, unlöslich in Chloroform.

Collidindicarbonsäurediäthylester,

CH_3

H_5C_2OOC— —$COOC_2H_5$

H_3C— —CH_3

N

Nach Rupe[2]) gibt man zu einer Lösung vom rohen Hydrocollidindicarbonsäureester im ca. 3fachen Volumen Äther die konz. wässerige Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit. Man stellt den Kolben in Eiswasser, läßt unter Umschwenken langsam die berechnete Menge 10proz. Schwefelsäure zufließen und läßt, lose verschlossen, über Nacht stehen. Die abgetrennte, mit Soda gewaschene Ätherlösung, wird mit Kaliumkarbonat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert.

---

[1]) Monatsh. 23 (1902) 252

[2]) Henle, Anleitung f. d. org. Prakt., Akad. Verlagsanstalt; s. a. Ann. 215 (1888) 21.

Ausbeute ca. 80% der Hydroverbindung.

Eigenschaften: Hellgelbes, schwer bewegliches Öl vom Sdp. 308—310° (174—175° bei 11 mm). Spez. Gew. 1,087 bei 15°. Unlöslich in Wasser.

Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester,

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ H_5C_2OOC-\diagup\;\; H \;\;\diagdown-COOC_2H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ H_3C- \quad\quad -CH_3 \\ \diagdown\; N \;\diagup \\ H \end{array}$$

Die Darstellung von Dihydrocollidindicarbonsäurediäthylester geschieht nach folgender Methode von Hantzsch[1]):

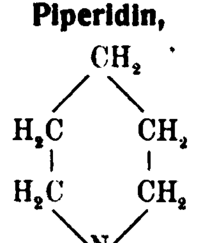
13 g frisch dargestelltes Aldehydammoniak werden in einem Becherglas mit 50 g Acetessigester übergossen, worauf man das Gemisch über freier Flamme erwärmt. Das Aldehydammoniak löst sich und sehr bald wird die Flüssigkeit durch Abscheidung von Wasser getrübt. Man erwärmt weiter bis zum gelinden Sieden, entfernt dann die Flamme, wenn die Reaktion lebhaft wird und erhitzt von neuem, wenn das Sieden nachläßt. Nach 5 Minuten ist die Reaktion beendet und die durch zahlreiche Wassertropfen getrübte Flüssigkeit dicklich geworden. Man fügt dann zu der noch heißen Flüssigkeit unter Umrühren etwa das gleiche Volumen verdünnter Salzsäure. Nach kurzer Zeit erstarrt das Öl zu einer weißen, kristallinischen Masse. Diese wird filtriert, mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, abgepreßt und aus möglichst wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Als erstes Kristallisat erhält man etwa 27 g von nahezu ganz reinem Ester. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Einengen noch etwa 7 g eines weniger reinen Präparates.

Eigenschaften: Kompakte Tafeln (aus Alkohol) mit hellblauer Fluoreszenz. Schmp. 131°. Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr reichlich in siedendem Alkohol und äußerst leicht in Chloroform.

---

[1]) Ann. 215 (1882) 8. E. Fischer, Anleitung z. Darst. org. Präparate. Braunschweig. Verlag von Vieweg & Sohn.

Piperidin,



Hexahydropyridin

L a d e n b u r g[1]) gibt folgende Vorschrift:

Man löst in einem geräumigen Kolben, der mit Rückflußkühler verbunden ist, 20 g Pyridin in 150 g a b s o l u t e m Alkohol und erwärmt auf dem Wasserbade. Dann trägt man nicht zu langsam 75 g in Stücke zerschnittenes und unter trockenem Äther aufbewahrtes Natrium ein. Sobald die Reaktion träge wird oder sich Natriumalkoholat ausscheidet, wird Alkohol zugesetzt und die Reaktion so rasch als möglich zu Ende geführt.

Ist alles Natrium verbraucht, so läßt man erkalten und fügt das etwa gleiche Volumen Wasser hinzu. Dann wird das Produkt in ein Kupfergefäß gebracht und der Alkohol durch Erhitzen in einem Dampfbad abdestilliert. Das gebildete Piperidin geht fast vollständig mit dem Alkohol über. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert und nach dem Abdestillieren des Alkohols zur Trockne verdampft.

Bei richtiger Ausführung der Methode hinterbleibt fast farbloses, gut kristallisiertes und wenig hygroskopisches Chlorhydrat des Piperidins in nahezu theoretischer Menge. Man preßt die Verbindung ab. Durch Umkristallisieren aus Alkohol kann sie — allerdings unter Verlusten — ganz rein erhalten werden.

Die freie Base wird durch Destillation des Chlorhydrates mit festem Ätzkali erhalten.

E i g e n s c h a f t e n: Eigenartig nach Ammoniak und Pfeffer riechende Flüssigkeit vom Sdp. 106°, welche bei —13° erstarrt. Spez. Gew. 0,8603 bei 20.6°. In allen Mengenverhältnissen mit Wasser mischbar.

---

[1]) Ann. **247** (1888) 51.

Nitrosopiperidin,

```
      CH₂
     /   \
  H₂C     CH₂
   |       |
  H₂C     CH₂
     \   /
       N
       |
       NO
```

Zur Darstellung von Nitrosopiperidin verfährt man nach Knorr[1]) folgendermaßen:

Man verdünnt 1 Teil Piperidin mit 1 Teil Wasser und setzt 3 Teile 30proz. Schwefelsäure hinzu. Dann läßt man unter Kühlung und Umrühren Eis allmählich eine konz. Lösung von 2 Teilen Natriumnitrit hinzufließen. In dem Maße, wie sich das gebildete Natriumsulfat ausscheidet, kann das Nitrit schneller zugesetzt werden. Die Nitrosierung dauert für etwa 100 g Piperidin eine Stunde, und man erhält die beste Ausbeute, wenn man dann das Gemisch ca. 10 Stunden sich selbst überläßt. Der Nitrosamin scheidet sich als Ölschicht über der Salzlösung aus. Die Konzentration ist so gewählt, daß die Nitrosoverbindung durch das gebildete Sulfat vollständig ausgesalzen wird. Das gelbgrüne Öl wird abgehoben, die Salzlösung mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung des Nitrosamins, die man mit dem Öl vereinigt, zur Entfernung der gelösten salpeterigen Säure mit ein wenig konz. Pottaschelösung durchgeschüttelt. Hierbei färbt sich die Nitrosopiperidinlösung dunkelrot; beim Trocknen über geglühter Pottasche gibt sie braune Flocken und färbt sich wieder heller. Das nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Nitrosopiperidin wird im Vakuum destilliert, wobei es unter 23 mm Druck bei 110° übergeht.

Ausbeute aus 100 g Piperidin ca. 124 g Nitrosopiperidin (92—94% der Theorie).

Eigenschaften: Stark lichtbrechendes, hellgelbes Öl, das bei 215—217° unter geringer Zersetzung siedet.

---

[1]) Ann. **221** (1883) 298; ferner Vorländer, Ann **345** (1906) 281.

Piperylhydrazin,

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ H_2C \qquad CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \qquad CH_2 \\ \backslash \quad / \\ N \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

N-Amido-piperidin

Nach Knorr[1]) versetzt man 50 g Nitrosopiperidin mit 500 g Wasser und 225 g Zinkstaub und fügt allmählich unter Umschütteln und Abkühlen 235 g 50proz. Essigsäure hinzu. Die Reaktion, die am Schluß durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade befördert wird, ist beendet, wenn der charakteristische Geruch des Nitrosamins verschwunden ist und dem von Dipiperyltetrazon Platz gemacht hat, einer Verbindung, die sich immer in geringer Menge neben dem gebildeten Hydrazin findet.

Mehrere zugleich verarbeitete Portionen werden vereinigt, mit etwas Salzsäure bis zur Klärung der durch basische Zinksalze verdickten Flüssigkeit versetzt, heiß filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen.

Das klare Filtrat wird mit konz. Natronlauge alkalisch gemacht, wobei das zuerst abgeschiedene Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht, und aus einem kupfernen Gefäß über freier Flamme destilliert, bis die übergehende Flüssigkeit Fehlingsche Lösung beim Kochen nicht mehr reduziert.

Das stark alkalische Destillat wird von der geringen Menge des auskristallisierten Tetrazons durch Filtration befreit, mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft. Der Rückstand, der beim Erkalten kristallinisch erstarrt, liefert bei einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol völlig reines salzsaures Piperylhydrazin in großen Kristalltafeln. Durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge und Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol erhält man noch einige Kristallfraktionen des Salzes. Ausbeute ca. 82% der Theorie.

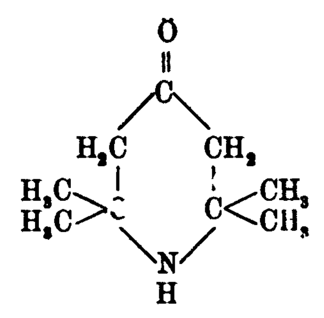
Übergießt man das reine salzsaure Salz mit etwas mehr als der berechneten Menge mäßig konz. Natronlauge, so scheidet sich das freie Hydrazin als ölige Schicht ab, die abgehoben und mit frisch geglühtem

[1]) Ann. 221 (1883) 299.

Kaliumcarbonat scharf getrocknet wird. Die Base hält ziemlich viel Wasser zurück, welches nur durch längeres Erwärmen mit wasserfreiem Bariumoxyd auf 100° und Destillation über demselben völlig entfernt werden kann. Das so behandelte Piperylhydrazin geht fast vollständig zwischen 145 und 146° über und siedet bei wiederholter Destillation über wasserfreiem Bariumoxyd konstant bei 146°.

Eigenschaften: Frisch destilliert ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von stark ammoniakalischem Geruch. Sdp. 146° bei 728 mm Druck. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; ziemlich schwer löslich in konz. Alkalilauge. Sehr hygroskopisch und sehr flüchtig mit Wasserdämpfen.

Triacetonamin,



4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin

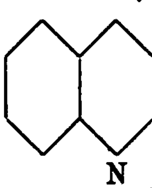
Man läßt nach Guareschi[1]) 25 g Phoron und 80 ccm wässeriges Ammoniak (spez. Gew. 0,925) auf einander einwirken, indem man das Gemisch mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine schüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Dann vertreibt man das überschüssige Ammoniak, säuert die Lösung an, entfernt durch Extrahieren mit Äther das noch unangegriffene Phoron, macht hierauf wieder alkalisch und zieht wiederum mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleiben 20 g reines Triacetoamin.

Eigenschaften: Kristallisiert aus wasserhaltigem Äther mit 1 Mol. Wasser in großen quadratischen Tafeln vom Schmp. 59—60°, aus trockenem Äther wasserfrei in Nadeln vom Schmp. 35°. Leicht löslich in Wasser und Äther. Reagiert schwach alkalisch.

---

[1]) Atti R. Acad. di Torino 1894; Ber. 28 (1895) 160 R.

Chinolin,



Chinolin wird nach der Skraupschen Synthese[1]) in folgender Weise dargestellt: Eine Mischung von 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g entwässertem Glycerin[2]) wird in einem gegen 2 Liter fassenden Rundkolben unter Schütteln allmählich mit 100 g konz. Schwefelsäure vermischt und mit einem langen Wasserkühler auf einem Babotrichter erhitzt. Sobald lebhafte Wasserdampfentwicklung eintritt, entfernt man sofort die Flamme. Die Flüssigkeit gerät ins Kochen, das einige Minuten anhält und, nach dem Wiederanzünden der Flamme, wenn auch mit verminderter Heftigkeit, wieder beginnt. Man erhält die Flüssigkeit nun noch 3 Stunden im Sieden, verdünnt dann mit heißem Wasser und destilliert das unverändert gebliebene Nitrobenzol im Wasserdampfstrom ab. Darauf wird durch Zusatz von Natronlauge im Überschuß die Flüssigkeit alkalisch gemacht und wiederum der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es geht dann Chinolin und unverändertes Anilin über. Zur Trennung dieser Basen versetzt man das Destillat mit überschüssiger Salzsäure, diazotiert mit Natriumnitrit bis zur bleibenden Reaktion auf Jodstärkepapier und dampft in einer Porzellanschale ein, bis alles Diazobenzol zerstört und keine Stickstoffentwicklung mehr wahrzunehmen ist. Jetzt wird abermals mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destilliert, das übergegangene Öl mit Kochsalz ausgesalzen, dann im Scheidetrichter vom Wasser sorgfältig getrennt, durch mehrstündiges Digerieren mit grob zerstoßenem Ätzkali getrocknet und destilliert,

Ausbeute 35—40 g.

Für die Darstellung in größerem Maßstab empfiehlt es sich nach Walter[3]), zunächst das Nitrobenzol in einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Rundkolben zum Sieden zu erhitzen und dann langsam die warme Mischung von Glycerin, Anilin und Schwefelsäure zutropfen zu lassen. Man umgeht dadurch die plötzliche heftige Einwirkung. War das Sieden im Anfang zu schwach, so kann, nachdem etwa die Hälfte der Mischung zugesetzt ist, doch noch eine lebhafte

---

[1]) Monatsh. 1 (1880) 317; 2 (1881) 139.

[2]) Man erhitzt Glycerin unterm Abzug in einer offenen Schale bei langsam gesteigerter Temperatur, bis ein eingehängtes Thermometer 170° zeigt.

[3]) J. prakt. Chem. (2) 49 (1894) 549.

Reaktion eintreten. veranlaßt durch das Vermischen der gebildeten zwei Schichten. Beim Versuch im kleinen schadet dies weiter nichts; man entfernt einfach die Flamme unter dem Kolben. Beim Arbeiten mit größeren Mengen läßt sich diese Schichtenbildung durch ein Rührwerk verhindern.

Eigenschaften: Farblose. stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch, die bei — 22,6° erstarrt, bei 238° siedet. Spez. Gew. 1,108 bei 0°. Nicht mischbar mit Wasser, aber hygroskopisch; löslich in Alkohol und Äther.

2-Amidochinolin,

Nach Pschorr[1]) erhält man in glatter Reaktion α-Amidochinolin, wenn man o-Amidozimtsäurenitril oder o-Acetamidozimtsäurenitril mit der 50fachen Menge 10proz. Natriumalkoholats 3 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol verjagt; aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Abkühlen das Amidochinolin anfangs als milchige Trübung, dann aber in prächtigen Schuppen aus. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

Das für den Versuch nötige o-Amidozimtsäurenitril erhält man nach E. Fischer und Kurzel[2]) auf folgende Weise: 50 g o-Nitrozimtsäure und ebensoviel Phosphorpentachlorid werden abwechselnd in Portionen von 1—2 g in 50 g Phosphoroxychlorid eingetragen. Unter Chlorwasserstoffentwicklung tritt Auflösung ein. Erst wenn Lösung eingetreten ist, erfolgt ein neuer Zusatz. Die Masse erwärmt sich dabei schwach, und es resultiert eine rotbraun gefärbte Flüssigkeit. Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids im Vakuum hinterbleibt ein bald kristallinisch erstarrendes rotes Öl. Dieses wird mit 300 ccm trockenem Benzol aufgenommen. Leitet man in diese Lösung einen lebhaften Strom von trockenem Ammoniakgas, so fällt neben Chlorammonium das o-Nitrozimtsäureamid in fast farblosen Kristallen aus. Die auf dem Filter gesammelte Masse wird in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten kristallisiert das Amid in farblosen, flachen Nadeln aus, die, durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser (Löslichkeit annähernd 1 : 100) gereinigt, bei 185° (korr.) schmelzen.

[1]) Ber. 31 (1898) 1297.

[2]) Ber. 16 (1894) 34.

Zur Überführung des Amids ins Nitril werden nach Pschorr gleiche Mengen o-Nitrozimtsäureamid und Phosphorpentoxyd in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage innig gemischt und unter Evakuieren im Ölbade langsam auf 210° erhitzt. Bei ca. 130° beginnt die Masse zu reagieren, wobei sie sich bräunt und schließlich zu einer kohligen Masse zusammensintert. Bei 7—8 mm Druck geht die Hauptmenge des gebildeten Nitrils bei 194—196° als rasch in der Vorlage erstarrendes Öl über. Sobald das Thermometer im Innern des Gefäßes unter 190° sinkt, ist die Destillation fast vollkommen beendet und es können nur noch geringe Mengen durch Erhitzen über freier Flamme gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 65—70% der Theorie. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Wasser (Löslichkeit ungefähr 1 : 460) erhält man die Substanz völlig rein (Schmp. 92° korr.).

Zur Reduktion werden 8,5 g o-Nitrozimtsäurenitril in 120 ccm Alkohol gelöst und unter gelindem Erwärmen durch Zugabe von 11 g Zinn und 50 ccm konz. Salzsäure reduziert. Nachdem der Alkohol im Vakuum abdestilliert ist, kristallisiert das Zinndoppelsalz aus. Man nimmt dasselbe in Wasser auf, filtriert die Lösung und setzt so viel starke Natronlauge hinzu, daß das ausgefallene Stannohydroxyd wieder in Lösung geht. Dabei tritt eine Farbveränderung von Zitronengelb nach Eigelb ein. Das ausgeschiedene Amidozimtsäurenitril wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert (Löslichkeit ungefähr 1 : 125). Schwach gelbe Blättchen vom Schmp. 134—135 (korr.).

Eigenschaften: α-Amidochinolin ist eine aus Wasser sehr gut kristallisierende Substanz, die bei 129° (korr.) schmilzt. Löslich in Wasser im Verhältnis 1 : 50. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Essigester und Chloroform, schwer löslich in kaltem Benzol, Toluol und Ligroin. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich.

Carbostyril,

—OH

N

2-Oxychinolin

Nach Friedländer und Ostermaier[1]) wird o-Nitrozimtsäureester in Portionen von 30—40 g mit einem Überschuß von konz. alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden in starkwandigen Sodawasserflaschen im Wasserbade erwärmt. Aus der Flüssigkeit

[1]) Ber. 14 (1881) 1916.

scheidet sich beim Erkalten ein Teil des Oxycarbostyrils als Ammoniumsalz in glänzenden Blättchen ab und kann durch Abfiltrieren und Zersetzen mit Säuren direkt rein erhalten werden. Die alkoholische, stark braune Lösung wird zur Trockene verdampft und der Rückstand mit sehr verdünnter heißer Natronlauge ausgezogen. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Carbostyril in feinen, weißen, verfilzten Nadeln, während sich noch vorhandenes Oxycarbostyril erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet.

Chinaldin,

—CH_3

N

2-Methylchinolin

Für die Darstellung von Chinaldin empfiehlt H. Erdmann[1]) folgendes, auf Methoden von Döbner und Miller[2]) und von Schultz[3]) gegründetes Verfahren:

Man löst 420 g Anilinchlorhydrat in 1 Liter Wasser, fügt eine Lösung von 250 g Paraldehyd in 1 Liter Wasser hinzu und läßt das Gemisch 7 Tage lang stehen. Dann dampft man die Mischung ein, schmilzt den trockenen Rückstand nach Zugabe von 210 g Chlorzink in einem Rundkolben im Ölbade bei 250°, übersättigt mit Natronlauge und destilliert das Chinaldin mit Wasserdampf ab. Man nimmt die Base mit Äther auf, trocknet die Lösung mit Natriumsulfat oder festem Kaliumhydroxyd, dampft den Äther ab und rektifiziert den Rückstand durch Destillation. Die Ausbeute beträgt 133 g Chinaldin.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit von schwach chinolinartigem Geruch, welche unter 750 mm Druck bei 244—245° siedet.

3-Methylchinolin.

—CH_3

N

Man erhitzt nach W. Wislicenus und Elvert[4]) molekulare

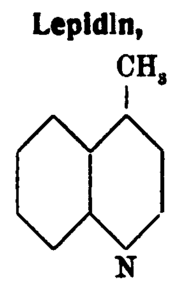
[1]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.
[2]) Ber. 16 (1883) 2465. — [3]) Ber. 16 (1883) 2600; Friedländer I, 189.
[4]) Ber. 42 (1909) 1145.

Mengen von Propionaldehyd und o-Amidobenzaldehyd im Bombenrohr langsam bis auf 220° und läßt dann nach einer Stunde erkalten. Im Rohr findet sich dann neben Wasser das β-Methylchinolin als dunkles Öl, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird.

Ausbeute 80—85% der Theorie.

Eigenschaften: Schmp. 10—14°. Farblose Flüssigkeit, die unter 735 mm Druck bei 252—254°, unter 12—14 mm Druck bei 160 bis 162° siedet. Erstarrt in der Kältemischung zu säulenartigen Kristallen.

Lepidin,



4-Methylchinolin

Zur Darstellung von Lepidin erhitzt man nach W. Königs und Mengel[1]) Lepidin-α-carbonsäure (s. S. 815) im Ölbade auf 170—180°. Es tritt dann glatte Spaltung ein in Lepidin und Kohlendioxyd. Das Lepidin wird mittels Wasserdampfdestillation gereinigt, das Destillat ausgeäthert, getrocknet und rektifiziert.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 265,5° (Thermometer im Dampf) unter 746,5 mm Druck. Erstarrt unter 0° kristallinisch. Wenig löslich in Wasser; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol. Äther. Benzol und Ligroin.

2,4-Dimethylchinolin,

CH_3

—CH_3

N

2,4-Dimethylchinolin läßt sich in einfacher Weise durch Behandeln von Acetylacetonanil mit konz. Schwefelsäure erhalten. Ausgehend vom Acetylaceton verfährt man nach Königs und Mengel[2]) folgendermaßen:

[1]) Ber. 37 (1904) 1328. — [2]) Ber. 37 (1904) 1325.

Man erwärmt molekulare Mengen von Acetylaceton und Anilin $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, schüttelt die durch Ausscheidung von Wasser trüb gewordene Flüssigkeit mit Äther aus und trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrt der Rückstand in der Kälte kristallinisch und wird durch Umkristallisieren aus niedrig siedendem Ligroin gereinigt. Man erhält so das Acetylacetonmonoanil, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$, als farblose Blättchen vom Schmp. 51—53°.

Die gereinigte Verbindung wird in der 6fachen Menge reiner konz. Schwefelsäure unter Abkühlen gelöst, diese Lösung 5 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten auf viel Eis gegossen. Dann wird unter Kühlung mit Ammoniak alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Dimethylchinolin mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit festem Ätzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der fraktionierten Destillation unterworfen. Die bei 261 bis 263° (unkorr.; 715 mm Druck) übergehende Hauptmenge ist reines 2,4-Dimethylchinolin.

Eigenschaften: Flüssigkeit vom Sdp. 264—265°. Spez. Gew. 1,0611 bei 15°.

2-Phenylchinolin,

—C_6H_5

N

Nach Döbner und Miller[1]) werden 30 Teile Zimtaldehyd, 20 Teile Anilin und 20 Teile rauchende Salzsäure am Rückflußkühler im Paraffinbade 2 Stunden auf 200—220° erwärmt. Die braune Masse wird mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und von einem rötlichen harzartigen Rückstand nach dem Erkalten abfiltriert. Man setzt Natronlauge im Überschuß zu, wobei sich das Phenylchinolin, gemengt mit etwas Zimtaldehyd, abscheidet. Die Rohbase wird mit Äther aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Sie erstarrt beim Erkalten kristallinisch. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird sie leicht rein erhalten.

Eigenschaften: Lange seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 84°. Sdp. 363° (korr.). Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol.

---

[1]) Ber. 16 (1883) 1665; a. auch Gaz. chim. 37 (1907) I, 570.

Chinaldinsäure,

—COOH

N

Chinolin-2-carbonsäure

Für die Darstellung von Chinaldinsäure geben Besthorn und Ibele[1]) folgende Vorschrift:

20 g reines Chinaldin und 30 g käufliche ca. 40proz. Formaldehydlösung werden in einer geschlossenen Röhre 48 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Der dickflüssige, braune Röhreninhalt wird mit Alkohol aus der Röhre herausgelöst und so lange im Dampfstrom destilliert, bis im Destillat kein Chinaldin mehr vorhanden ist, d. h. bis eine Probe des Destillates mit konz. Natronlauge keine Trübung mehr gibt. Der ölige Rückstand, welcher aus Methylolverbindungen des Chinaldins besteht, wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade von beigemischtem Wasser möglichst befreit.

Das so erhaltene Rohprodukt (ca. 29 g) wird in 450 ccm reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) gelöst und diese Lösung auf zwei geräumige Rundkolben verteilt. Durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade wird in den beiden Kolben die Reaktion eingeleitet, die dann sehr lebhaft, unter Entwicklung von Strömen brauner Dämpfe, vonstatten geht. Nachdem die stürmische, aber gefahrlos verlaufende Reaktion vorüber ist, werden die Flüssigkeiten wieder in einen Kolben vereinigt und auf dem Wasserbade noch so lange erwärmt, bis keine braunen Dämpfe mehr entweichen und bis eine Probe, nach dem Verdünnen mit Wasser mit überschüssiger Sodalösung versetzt, ziemlich klar bleibt, was in der Regel nach 8—10stündigem Erhitzen der Fall ist. Hierauf wird die salpetersaure Lösung in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft[2]). Der trockene, braunrote, kristallinische Salzrückstand (Chinaldinsäurenitrat) wird mit ziemlich viel Wasser in der Wärme behandelt. Dabei geht alles in Lösung bis auf eine geringe Menge rotbraun gefärbten Harzes. Von letzterem wird abfiltriert und das hellbraun gefärbte Filtrat über freier Flamme auf ca. 100 ccm eingedampft. Dann fügt man 150 ccm konz. reine Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) hinzu und läßt unter Umrühren schnell erkalten.

[1]) Ber. **39** (1906) 2329.

[2]) Es darf mit Salpetersäure nicht gekocht werden, sonst wird die Ausbeute verschlechtert.

Auf diese Weise erhält man einen dicken Kristallbrei des in Salpetersäure schwer löslichen salpetersauren Salzes des Chinaldins. Durch Absaugen und Waschen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) wird das Salz fast rein weiß erhalten. Dieses Salz wird in einer Schale in Wasser suspendiert, durch Zugabe von Ammoniak in geringem Überschuß in Lösung gebracht und die Lösung auf dem Wasserbade vollständig zur Trockene verdampft. Der trockene Rückstand, bestehend aus chinaldinsaurem und salpetersaurem Ammonium, wird in Wasser gelöst, bis zur schwach sauren Reaktion mit Essigsäure angesäuert und dann in der Wärme mit einer Lösung von Bleiacetat (1 : 5) versetzt. Das chinaldinsaure Blei fällt als voluminöser weißer Niederschlag aus, der beim Erwärmen bald dicht wird und sich dann filtrieren läßt. Das Salz wird abgesaugt und mit Wasser, in welchem es nahezu unlöslich ist, gründlich gewaschen.

Das Bleisalz wird nun in Wasser suspendiert und in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Man kocht das Bleisulfid 5—6mal mit Wasser aus, da es die Chinaldinsäure hartnäckig zurückhält. Die Extraktion des Schwefelbleies ist beendet, wenn das Filtrat davon mit Eisenvitriollösung keine Rotfärbung mehr gibt (Reaktion auf Chinaldinsäure). Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Ausbeute an Rohsäure 18 g. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man 16 g reine (wasserfreie) Säure.

Eigenschaften: Asbestähnliche Nadeln (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten, das sie bei 100° abgeben. Schmilzt (trocken) bei 156° unter beginnender Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Benzol.

Lepidin-2-carbonsäure,

CH_3

—COOH

N

4-Methylchinolin-2-carbonsäure

Bei der direkten Oxydation des leicht zugänglichen 2,4-Dimethylchinolins (s. dort) erhält man nicht Lepidin-2-carbonsäure, sondern die isomere Chinaldin-4-carbonsäure. Um zur Lepidin-2-carbonsäure zu kommen, stellt man deshalb nach Königs[1]) und Mengel aus dem 2,4-Dimethylchinolin erst die 2-Methylol-Verbindung,

[1]) Ber. 37 (1904) 1327.

CH_3

$—CH_2 \cdot CH_2OH$

N

her und oxydiert diese.

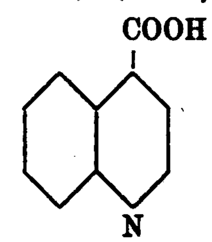
Man erwärmt 10 g 2,4-Dimethylchinolin mit 5,5 g 35proz. Formaldehydlösung und 10 g absolutem Alkohol 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Das unveränderte Dimethylchinolin wird durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird mit Natriumsulfat getrocknet, das nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Kondensationsprodukt in heißem Essigester gelöst und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus diesem Lösungsmittel gereinigt. (Schmp. 91—92°.)

Zur Oxydation wird das so erhaltene Methylolderivat des Dimethylchinolins mit der 12fachen Menge reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) im Wasserbade so lange erwärmt, bis eine Probe sich klar in überschüssigem Ammoniak löst und auch an Äther nichts mehr abgibt; dazu sind etwa 10 Stunden erforderlich. Dann wird in einer Schale auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand mit überschüssigem Ammoniak aufgenommen, die ammoniakalische Lösung wiederum eingedampft und das mit Wasser aufgenommene Ammoniumsalz mit Bleiacetat versetzt. Der gelblich weiße Niederschlag wird bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaktion mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die Flüssigkeit heiß filtriert und eingedampft.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle wird die Substanz als hellgelbes kristallinisches Pulver erhalten.

Eigenschaften: Hellgelbes, kristallinisches Pulver, welches $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthält, das bei 105° entweicht. Schmilzt bei 153—154° unter Kohlendioxydabspaltung. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Ferrosulfatlösung rotgelb.

Cinchoninsäure,



Chinolin-4-carbonsäure

Cinchoninsäure entsteht nach einer Synthese von Pfitzinger[1]) durch Kondensation von Isatinsäure mit Acetaldehyd:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO-COOH \\ NH_2 \end{matrix}\right. + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(COOH)=CH \\ | \\ N=CH \end{matrix}\right. + 2H_2O$$

Wegen der großen Empfindlichkeit des Acetaldehyds gegenüber starker Alkalilauge, die als Kondensationsmittel dient, verwendet man dabei nicht den freien Aldehyd, sondern sein Oxim. Ferner benützt man statt fertig gebildeter Isatinsänre Isatin, das unter den anzuwendenden Arbeitsbedingungen in isatinsaures Salz übergeht.

Man erwärmt eine Lösung von Isatin in 40proz. Kalilauge mit überschüssigem Acetaldoxim auf dem Wasserbade. Es scheiden sich nach und nach kleine Nadeln aus, welche die Flüssigkeit nach mehreren Stunden in einen dicken Brei verwandeln. Dieser wird nach dem Erkalten über Glaswolle scharf abgesaugt und der Rückstand zunächst mit wenig 40proz. Kalilauge, darauf mit eiskaltem absolutem Alkohol in kleinen Portionen so lange ausgewaschen, bis das ablaufende Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Die hinterbleibende Masse stellt das fast reine Kaliumsalz der Cinchoninsäure dar, aus welchem diese selbst durch Mineralsäure abgeschieden werden kann.

Eigenschaften: Feine Nadeln, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten (aus heißer konz. Lösung) oder monokline Tafeln oder Prismen mit 2 Mol. Kristallwasser (bei langsamer Kristallisation aus verdünnter Lösung). Verliert bei 100° das Wasser; erweicht bei 235—236° und schmilzt bei 253—254°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

---

[1]) J. prakt Chem. (2) 66 (1902) 263.

Acridinsäure,

$$\text{(Chinolin-Ringgerüst mit } -COOH \text{ in 3- und } -COOH \text{ in 2-Stellung, N)}$$

Chinolin-2,3-dicarbonsäure

Acridinsäure läßt sich durch Oxydation von Acridin nach folgender Methode von Gräbe und Caro[1]) erhalten:

10 g Acridinchlorhydrat werden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Dann läßt man aus einem Tropftrichter eine Lösung von 60 g Permanganat in 1 Liter Wasser äußerst langsam zufließen und schüttelt öfters um. Die Lösung darf nie einen Überschuß an Permanganat enthalten. Die Dauer der ganzen Operation nimmt etwa 36 Stunden in Anspruch. (Das Erwärmen und Zufließenlassen wird nachts unterbrochen.) Die filtrierte farblose Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert. Erst nach mehrstündigem Stehen beginnt eine Ausscheidung von feinen Nadeln, deren Menge sich allmählich vermehrt. Durchschütteln mit etwas Äther befördert die Ausscheidung der Säure.

Die Ausbeute hängt wesentlich davon ab, daß nie ein Überschuß von Permanganat vorhanden ist. Aus 10 g Acridinchlorhydrat werden bei gutem Reaktionsverlauf 2—2,7 g Acridinsäure erhalten.

Eigenschaften: Feine lange Nadeln (aus Wasser), welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten, von denen bei längerem Liegen über Schwefelsäure, rascher beim Erwärmen auf 80—90°, das eine entweicht. Das andere Molekül wird bei 120—130° abgegeben. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem. Sehr wenig löslich in Äther.

Chinolingelb,

$$\text{(Chinolin-Ringgerüst, N)}-CH=C-C_6H_4 \;\; (C \text{ und } C_6H_4 \text{ über } O-CO \text{ verbunden})$$

Chinophthalon

Man erhitzt nach einer von H. Erdmann[2]) angegebenen Ausführungsform einer Methode von Jacobsen und Reimer[3]) in einem

[1]) Ber. 13 (1880) 100.

[2]) Anleitung z. Darst. org. Präparate. Stuttgart 1894. Verlag von F. Enke.

[3]) Ber. 16 (1883) 1082.

mit Steigrohr versehenen Kolben 150 g Phthalsäureanhydrid mit 145 g Chinaldin und 150 g wasserfreiem Chlorzink 4—5 Stunden lang im Ölbade auf 200°. Die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse löst man durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° und gießt die Masse in das etwa 20fache Volumen Wasser. Der Farbstoff scheidet sich in braungelben Flocken aus, die man absaugt und zunächst aus Eisessig, darnach aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Feine, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 238—240° schmelzen. Bei höherer Temperatur sublimiert die Substanz unzersetzt. Unlöslich in Wasser; wenig löslich in Äther, schwer in kochendem Alkohol und mäßig in heißem Eisessig; leicht löslich in kaltem Chloroform.

Isochinolin,

N

Isochinolin läßt sich in technischem Maßstab aus dem „Steinkohlenteerchinolin" isolieren. Da der Gehalt dieses Ausgangsmaterials an Isochinolin aber normalerweise nur Bruchteile von einem Prozent beträgt, eignet sich dieser Weg nicht für die Gewinnung von Isochinolin im präparativen Maßstab des Laboratoriums.

Synthetisch kann man Isochinolin in kleiner Menge nach folgendem Verfahren von Pictet und Gams[1]) darstellen:

Man verwandelt ω-Amidoacetophenon in ω-Formamido-acetophenon, reduziert letzteres zu Formamidomethyl-phenyl-carbinol und erhält daraus durch wasserentziehende Mittel Isochinolin.

O
C
CH_2
NH_2
⟶
O
C
CH_2
NH
OC
H
⟶
H OH
C
CH_2
NH
OC
H
↓
N

[1]) Ber. 43 (1910) 2390.

5 g ω-Amidoacetophenonchlorhydrat (s. unten) werden in 20 g konz. Ameisensäure gelöst und während 4 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei dauernd Chlorwasserstoff entweicht. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Es bleibt dabei eine hellgelbe Masse (ca. 3 g) zurück, die der Hauptsache nach aus unverändertem Chlorhydrat besteht und zu einer neuen Operation verwendet werden kann. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen bei ihrer Destillation ein bräunliches Öl, welches im Exsikkator vollständig zu Kristallen erstarrt. Dieselben werden aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkristallisiert und bilden dann große flache Prismen, die bei 70—71° schmelzen. Ausbeute 1,5 g[1]). Die so erhaltene Menge Formaminoacetophenon wird in 10 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 10—15 ccm Ameisensäure mit 15—20 g 3proz. Natriumamalgam bei 60 bis 70° reduziert; alsdann wird die Flüssigkeit mit viel Wasser versetzt, wobei sich ein rosagefärbtes Öl abscheidet, das sofort mit Äther ausgeschüttelt wird. Die ätherische Lösung hinterläßt bei der Destillation einen flüssigen Rückstand, welcher, wenn man ihn im Vakkumexsikkator über festem Kali trocknet, alsbald erstarrt. Dieses Produkt wird in ca. 8 Teilen Toluol gelöst und die Lösung mit 5 Teilen Phosphorpentoxyd versetzt und eine Viertelstunde im Sieden erhalten, wobei sich das Pentoxyd gelblich färbt und zusammenballt. Dann wird das Toluol abgegossen, der halbfeste Rückstand vorsichtig mit Wasser behandelt. worin er sich löst, und mit Kalilauge im Überschuß versetzt. Das Isochinolin scheidet sich dabei als hellbraunes Öl ab. Es wird mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert.

Die Darstellung des für den Versuch notwendigen ω-Amido-acetophenons geschieht, ausgehend vom Acetophenon, in folgender Weise: Man führt zunächst nach Claisen und Manasse[2]) Acetophenon in seine Nitrosoverbindung über, indem man Natrium (1 Atom) in der 20fachen Menge Alkohol löst und dieser Lösung unter sorgfältigster Kühlung Amylnitrit (1 Mol.) und dann portionsweise Acetophenon (1 Mol.) zufügt. Man läßt die Mischung, um das Entweichen von Äthylnitrit zu verhindern, in gut zugestopften Gefäßen 1—2 Tage stehen, worauf man das reichlich ausgeschiedene rotbraune Natriumsalz absaugt und mit Äther auswäscht. Das Salz wird an der Luft getrocknet, in Eiswasser gelöst und mit Eisessig (1 Mol.) versetzt. Der abgeschiedene gelblich weiße Niederschlag wird abfiltriert und aus wenig heißem Chloroform oder Essigester umkristallisiert. (Schmp. 126—128°.) Ausbeute an Natriumsalz 70%, an freiem Nitrosoketon etwa 50% der berechneten.

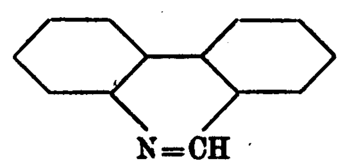
---

[1]) Vgl. Bachstez, Ber. **47** (1914) 3164. — [2]) Ber. **20** (1887) 2194.

Zur Überführung der Nitrosoverbindung in die Amidoverbindung wird nach Rupe[1]) eine konzentrierte alkoholische Lösung von 40 g Nitrosoacetophenon allmählich in eine kalt gehaltene Lösung von 130 g Zinnchlorür in 196 ccm rauchender Salzsäure eingetragen, wobei man die Flüssigkeit zweckmäßig noch mit etwas metallischem Zinn versetzt. Das Zinndoppelsalz scheidet sich sofort ab und kann nach einiger Zeit auf einen Platinkonus abgesaugt werden. Das Filtrat ergibt beim Einengen noch einige Gramm des Salzes. Man nimmt das Salz in Wasser auf und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff. Dann dampft man die Lösung ein; wenn die Kristallisation des Chlorhydrates beginnt, verjagt man den Rest der Säure durch oft wiederholtes Zufügen und Wiederabdampfen von Methylalkohol. Man erhält schließlich das Chlorhydrat als ein weißliches, kristallinisches Pulver.

Eigenschaften: Isochinolin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von benzaldehydähnlichem Geruch, welche bei 236—236,5° siedet und beim Kühlen mit Eiswasser zu einer strahlig kristallinischen Masse vom Schmp. 24—25° erstarrt.

Phenanthridin,



Zur Darstellung von Phenanthridin wird nach Pictet und Hubert[2]) zunächst o-Amidobiphenyl am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit einem Überschuß von Ameisensäure gekocht, die unverbrauchte Säure abdestilliert und der bald erstarrende Rückstand aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Man erhält so o-Formamidobiphenyl in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 75°.

Zur Überführung in das Phenanthridin wird die Substanz mit der 3—4fachen Menge fein zerriebenem Chlorzink auf dem Sandbade langsam auf 250—300° erhitzt und auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Gasentwicklung aufgehört hat, was nach 1½—2 Stunden der Fall ist. Dann wird die Reaktionsmasse in warmer verdünnter Salzsäure gelöst, die von einer kleinen Menge harziger Produkte abfiltrierte Lösung mit Natronlauge im großen Überschuß versetzt und die Base durch Schütteln mit Äther extrahiert. Man dampft den Äther ab, löst den Rückstand in Salzsäure und versetzt mit Sublimatlösung in großem Überschuß. Das Phenanthridin wird so in Form seines unlöslichen

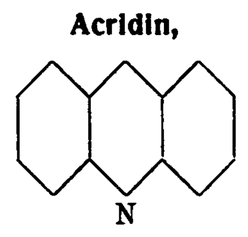
[1]) Ber. 28 (1895) 254.
[2]) Ber. 29 (1896) 1183.

Quecksilberdoppelsalzes vollständig niedergeschlagen, während eine geringe Menge Amidobiphenyl (durch Kohlenoxydabspaltung aus der Formylverbindung zurückgebildet) in Lösung bleibt. Das abfiltrierte Quecksilberdoppelsalz löst man darauf in heißer verdünnter Salzsäure wieder auf und zerlegt es mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene fast farblose, blau fluoreszierende Lösung des Chlorhydrates wird zur Trockne eingedampft und das hinterbleibende Salz durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt; es bildet kleine, farblose Nadeln.

Mittels Natriumcarbonat setzt man die Base aus dem Chlorhydrat in Freiheit. Man kristallisiert sie aus heißem verdünntem Alkohol um.

Eigenschaften: Weiße Nadeln vom Schmp. 104°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Wasser.

Acridin,



Zur Synthese von Acridin empfehlen H. Meyer und A. Hofmann[1]) die Pyrokondensation von Benzylanilindampf mittels eines glühenden Platindrahtes.

Als Apparat dient dabei ein Kjeldahlkolben von etwa 35 ccm Fassungsvermögen, der einen sehr langen Hals (Durchmesser etwa 3 cm) trägt. In diesem Kolben wird ein zur Spirale (etwa über einem Bleistift) gewundener Platindraht von 0,2—0,3 mm Durchmesser und 25 cm Länge durch Wechselstrom von 100—120 Volt zur Rotglut erhitzt. Der Platindraht ist an seinen Enden an zwei Kupferdrähten (Durchmesser etwa 1,7 mm) befestigt, die durch den Kolbenhals geführt sind und bis in die Mitte des Kolbenbauches hereinragen. Einer dieser Kupferdrähte ist zur Isolierung gegen den anderen mit einer Glasröhre überzogen. Durch Schlingen aus Eisendraht ist der offene Kupferdraht an den mit dem Glasrohr geschützten Draht festgebunden. Unten (im Kolbenbauch), wo sie den Platindraht tragen, sind die Enden dieser Stromzuleitungsdrähte auseinandergebogen und mit Glasrohrstückchen umhüllt, um einer direkten Berührung mit der Gefäßwand vorzubeugen.

Das der Umsetzung zu unterwerfende Benzylanilin (Sdp. 298 bis 300°) wird im Kolben durch ein Metallbad im Sieden gehalten. Die zweckmäßigste Erhitzungsdauer, die natürlich von der Temperatur und

[1]) Monatsh. **37** (1916) 699.

der Oberflächengröße des Glühdrahtes sehr abhängig ist, muß durch Vorversuche für die betreffende Apparatur ermittelt werden.

Als Produkte haben H. Meyer und A. Hofmann nach solcher pyrogenen Behandlung außer ein wenig Harz und im wesentlichen unverändertem Benzylanilin so reichliche Mengen Acridin erhalten, daß sich das Verfahren zur präparativen Darstellung dieser auf anderem Weg schwer zugänglichen Substanz empfiehlt.

Zur Isolierung des Acridins wird das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ausgekocht und die filtrierte Lösung mit Sublimatlösung versetzt. Der gebildete Niederschlag wird umkristallisiert und ist dann reines Acridin-Quecksilberchlorid (Schmp. 234—235°). Man zerlegt die Komplexverbindung mittels Schwefelwasserstoff und dampft die salzsaure Lösung auf ein kleines Volumen ein. Das in schönen gelben Nadeln auskristallisierende Chlorhydrat (sein Staub erregt heftigste Reizung der Schleimhaut!) wird in verdünnter Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Natronlauge in die freie Base verwandelt. Reinigung durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol.

Eigenschaften: Prächtige farblose Blättchen vom Schmp. 107°. Destilliert unzersetzt bei 345—346°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz.

Der Staub und die Dämpfe des Acridins reizen heftig zum Niesen. Auf der Haut erzeugt Acridin heftiges Brennen.

Phenylacridin,

C_6H_5

N

Nach Bernthsen [1]) werden 30 g Benzoyldiphenylamin (s. unten) mit der gleichen Menge gepulverten wasserfreien Chlorzinks einige Stunden auf 210—230°, dann noch 10 Stunden lang auf 260—280° erhitzt. Die grüne Schmelze wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung in wässeriges Ammoniak gegossen und der erhaltene dunkel gefärbte Niederschlag wiederholt mit heißer Salzsäure extrahiert. Die Lösung wird mit Ammoniak versetzt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Nun zieht man die Substanz mit Benzol aus,

[1]) Ann. **224** (1884) 12.

dampft das Benzol ab und kristallisiert die erhaltenen Kristalle aus Benzol oder Alkohol (oder aus einem Gemisch beider) unter Znsatz von Tierkohle mehrmals um. Man erhält so die Base in reinem Zustand,

Das für den Versuch notwendige Benzoyldiphenylamin läßt sich leicht durch Umsetzung von Benzoylchlorid mit Diphenylamin, am besten in ätherischer Lösung, gewinnen. Man filtriert das entstandene Kristallpulver ab, destilliert den Äther weg und behandelt den Rückstand und das Kristallisat zunächst mit heißem Wasser, um kleine Mengen vorhandener Benzoesäure zu entfernen. Dann digeriert man die Substanz mit kaltem Alkohol und kristallisiert sie schließlich aus Alkohol um. (Schmp. 177°.)

Eigenschaften: Gelbe Prismen (aus Alkohol), die bei 182 bis 183° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, mäßig leicht in Äther, schwer in kaltem Alkohol. Mit grüner Fluoreszenz leicht löslich in konz. Schwefelsäure.

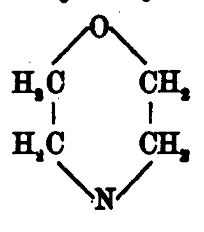
Acridon,

Nach Gräbe und Ullmann[1]) erhitzt man ein Gemisch von 1 Teil o-Amidobenzophenon (s. dort) mit 4 Teilen Bleioxyd in einem Tiegel mittels eines Ölbades in der Weise, daß man die Temperatur im Laufe von $1^1/_2$—2 Stunden langsam von 300° auf 350° (Badtemperatur) steigen läßt. Dann läßt man erkalten und zieht mit Alkohol aus. Durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure und Wasser fällt man das Acridon, während etwas unverändertes Amidobenzophenon in Lösung bleibt. Zur Reinigung wird das Acridon aus Alkohol umkristallisiert. — Ausbeute 40—50%.

Eigenschaften: Dicke gelbe Nadeln vom Schmp. 345° (korr.). Destilliert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die alkoholische Lösung fluoresziert intensiv blau.

[1]) Ann. 291 (1896) 15.

1-Methylmorpholin,



CH_3

N-Methyl-tetrahydro-p-oxazin

Nach L. Knorr[1]) werden 26 g Diäthanolmethylamin (s. unten) mit 130 ccm 70proz. Schwefelsäure 16 Stunden auf 160° erhitzt. Die ziemlich stark gefärbte Reaktionsmasse wird stark alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Schon mit den ersten 60 ccm des Destillats geht die Hauptmenge des Methylmorpholins (etwa 17 g) über; das weitere Destillat enthält nur noch etwa 3 g Base. Man isoliert die Verbindung durch Ausscheiden aus ihrer Lösung mittels festen Kaliumhydroxyds. Ausbeute: Etwa 20 g (statt berechnet 22 g).

Das für den Versuch erforderliche Diäthanolmethylamin,

$$CH_3N(CH_2 \cdot CH_2OH)_2,$$

wird nach L. Knorr[2]) durch Umsetzung von Äthylenoxyd mit Methylamin bereitet. Man mischt unter starker Kühlung 44 g Äthylenoxyd mit 200 ccm 15proz. Methylaminlösung. Die Reaktion ist in einigen Minuten beendet. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich Äthanolmethylamin (Sdp. 159°) und Diäthanolmethylamin (Sdp. 246—248°) durch fraktionierte Destillation isolieren. Ausbeute an Diäthanolmethylamin etwa 44 g, an Äthanolamin 9 g.

Eigenschaften: 1-Methylmorpholin ist eine farblose, flüchtige, bewegliche Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch. Sehr leicht flüchtig mit Wasser- und Ätherdämpfen. Sdp. 115—116°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Aus der wäßrigen Lösung wird es durch festes Kaliumhydroxyd wieder abgeschieden.

Phenoxazin,

Nach Kehrmann und Stampa[3]) werden gleiche Gewichtsteile o-Amidophenol und Brenzcatechin in einem schief gestellten, mit

[1]) Ann. 301 (1898) 10. — [2]) Ber. 31 (1898) 1069. — [3]) Ann. 322 (1902) 9.

Kohlensäure gefüllten Bombenrohr während 40 Stunden auf 250—260° erhitzt. Der erkaltete halbkristallinische, fast schwarze Inhalt mehrerer je 8—10 g enthaltender Röhren wird in der eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und vorsichtig unter jedesmaligem Umschütteln portionsweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Es gelingt so, den größten Teil der Verunreinigungen zu fällen, ohne daß beträchtliche Mengen von Phenoxazin mitgerissen werden, falls man den Zusatz von Salzsäure im richtigen Augenblick unterbricht. Man filtriert nun durch ein Faltenfilter. bringt nach vollständigem Abtropfen Filter samt Niederschlag in den Kolben zurück, verdünnt mit so viel Alkohol, daß sämtliches Phenoxazin sicher in Lösung ist und fällt von neuem fraktioniert mit Salzsäure. Man filtriert zum ersten Filtrat und wiederholt diese Operation noch ein drittes Mal. Die vereinigten hellblaugrünen Filtrate werden nun mit so viel Wasser verdünnt, daß weiterer Zusatz keine Abscheidung mehr hervorbringt. Hiedurch entsteht ein reichlicher hellgrauer, deutlich kristallinischer Niederschlag, der sich gut absaugen und mit Wasser waschen läßt. Filtrat und Waschwasser werden vereinigt, in eine geräumige Porzellanschale gegossen und einige Tage sich selbst überlassen. Der Alkohol verdunstet, und es scheidet sich noch eine zweite beträchtliche Quantität von ziemlich reinem Phenoxazin aus. Zur weiteren Reinigung löst man das Rohprodukt direkt nach dem Absaugen in der eben hinreichenden Menge siedenden Alkohols und läßt kristallisieren. Die Lösung erstarrt zum Kristallbrei, welcher abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet wird.

Die Ausbeute an rohem Phenoxazin beträgt 50—60% der Theorie. Vollkommen rein erhält man den Körper durch letztmaliges Umkristallisieren aus Benzol.

Eigenschaften: Farblose Blätter vom Schmp. 156°. Destilliert größtenteils unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; ziemlich wenig löslich in Ligroin.

Thiodiphenylamin,

S

N
H

Nach Ackermann[1]) erhält man Thiodiphenylamin in sehr guter Ausbeute auf folgende Weise:

[1]) D. R.-P. 222 879.

Man schmilzt ein Gemisch von 8,4 Teilen Diphenylamin, 3,2 Teilen gepulvertem Schwefel und 1,2 Teilen gepulvertem Aluminiumchlorid (wasserfrei) zusammen. Bei 140—150° beginnt eine sehr lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung, die man zweckmäßig durch Herabsetzen der Temperatur auf 135—140° mäßigt. Noch während man, gegen Ende der Reaktion, die Temperatur auf ca. 160° steigert, erstarrt die Schmelze zu einer grauen kristallinischen Masse, die nach dem Zerkleinern mit Wasser und darauf mit verdünntem Alkohol ausgezogen wird. Man kristallisiert das zurückbleibende Rohprodukt aus Alkohol um.

E i g e n s c h a f t e n : Gelbliche, glänzende Blätter (aus Alkohol) vom Schmp. 180°. Sdp. 371°. Sublimiert leicht in Blättchen. Mäßig löslich in kaltem Äther, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und sehr wenig in Ligroin.

Pyridazin,

```
     N—N
   //   \\
HC         CH
   \     /
    C = C
    H   H
```

1,2-Diazin

Zur Darstellung von Pyridazin geht man nach G a b r i e l[1]) zweckmäßig von Pyridazon (s. dort) aus, verwandelt dieses in Chlorpyridazin und substituiert in letzterem das Halogen durch Wasserstoff.

Man erwärmt 5 g fein gepulvertes Pyridazon mit 20 ccm frisch destilliertem Phosphoroxychlorid im Siedekolben mit aufwärts gerichtetem Ansatzrohr unter tüchtigem Umschütteln auf dem Wasserbade, bis — nach etwa 5 Minuten — eine dunkle Lösung entstanden ist. Dann wird im Vakuum bei etwa 70° das unverbrauchte Oxychlorid abdestilliert. Der dunkle Rückstand von rohem 3-Chlorpyridazin,

```
      N—N
    //   \\
ClC         CH
    \     /
    CH : CH
```

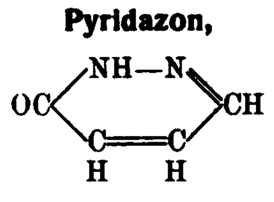
kann ohne weitere Reinigung sofort auf Pyridazin verarbeitet werden. Man löst ihn unter Kühlung mit 20 ccm farbloser Jodwasserstoffsäure vom Sdp. 127°, fügt dann noch ebensoviel Jodwasserstoffsäure und 3 g roten Phosphor hinzu und kocht ca. $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler. Darauf verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert vom Phosphor ab, dampft die Jodwasserstoffsäure im Vakuum ab, löst den

[1]) Ber. **42** (1909) 658.

Rückstand in wenig Wasser und fügt einen Überschuß von fester Soda hinzu. Die dabei sich abscheidenden dunklen Öltröpfchen schüttelt man mit Äther aus. Aus ihm werden durch Destillation 2 g Pyridazin gewonnen.

E i g e n s c h a f t e n : Flüssigkeit, welche gegen —15° erstarrt und und dann bei —8° wieder schmilzt. Sdp. 208° (korr.). Mischbar mit Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; unlöslich in Ligroin.

Pyridazon,



3-Oxy-pyridazin

Pyridazon erhält man nach G a b r i e l[1]) durch einfaches Schmelzen von Pyridazon-3-carbonsäure (s. dort). Diese Verbindung verwandelt sich dabei unter Abgabe von Kohlendioxyd fast quantitativ in Pyridazon, welches beim Erkalten zu einer harten, grauen, kristallinischen Masse erstarrt. Es wird durch Destillation (am zweckmäßigsten im Vakuum), leicht farblos und rein gewonnen.

E i g e n s c h a f t e n : Farblose quadratische, oblonge oder keilförmige Kristalle (aus wenig Essigester), welche Kristallessigester enthalten, den sie bei ca. 75° unter Schmelzen abgeben. Die von Kristallflüssigkeit befreite Substanz schmilzt bei 103—104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Pyridazon-3-carbonsäure,

```
     NH—N
OC<        >C·COOH
     C==C
     H  H
```

3-Oxy-pyridazin-6-carbonsäure

Die Verbindung wird nach G a b r i e l[1]) aus Pyridazinon-3-carbonsäure (s. dort) durch Oxydation mit Brom erhalten. Man tröpfelt in eine heiße Lösung von 28 g Pyridazinoncarbonsäure in 140 ccm Eisessig so lange Brom ein, als dessen Färbung verschwindet, wozu etwa 32 g Halogen nötig sind. Dann wird der etwaige Bromüberschuß mit etwas wässeriger schwefliger Säure entfärbt und ungefähr däs gleiche Volumen Wasser zugefügt. Es fällt dabei die Pyridazoncarbonsäure als

[1]) Ber. 42 (1909) 657.

schweres feinkristallinisches Pulver zu Boden. Sie wird nach 24stündigem Stehen der Flüssigkeit abfiltriert. Ausbeute 23 g (82% der Theorie).

Die Substanz kann aus heißem Wasser umkristallisiert werden.

Eigenschaften: Glitzernde, oktaederähnliche Gebilde (aus Wasser), die bei 259—260° unter Gasentwicklung schmelzen.

Pyridazinon-3-carbonsäure,

$$OC\langle\begin{matrix} NH-N \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}\rangle C\cdot COOH$$

Dihydropyridazon-carbonsäure

Nach Gabriel[1]) werden 81 g rohe α-Ketoglutarsäure (s. unten) in 750 ccm Wasser mit einer Lösung von 74 g Hydrazinsulfat in 1100 ccm n-Natronlauge auf dem Wasserbade zur völligen Trockene verdampft. Die entstandene Salzkruste löst man in 750 ccm siedenden Wassers, beim Erkalten scheidet sich ein Brei langer Nadeln des Natriumsalzes der Pyridazinoncarbonsäure (60 g) aus.

Zur Darstellung der freien Säure löst man 58 g Natriumsalz in 70 ccm kochender 10proz. Salzsäure. Beim Erkalten schießen derbe Prismen der Säure an. Ausbeute an wasserfreier Substanz 45 g.

Die rohe α-Ketoglutarsäure ($COOH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot COOH$) gewinnt man in der Weise, daß man Oxalbernsteinsäureester (s. unten) mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Nacht stehen läßt, die klare Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (ca. 2 Stunden) gelinde kocht, danach auf dem Wasserbade erst völlig und dann noch einmal mit etwas Wasser eindampft. Der hinterbleibende Sirup erstarrt über Nacht zu einer kristallinischen Masse (Ausbeute 81 g aus 171 g Oxalbernsteinsäureester).

Der zur Darstellung der Ketoglutarsäure dienende Oxalbernsteinsäureester wird nach W. Wislicenus[2]) in folgender Weise erhalten: Man übergießt in einem Kolben alkoholfreies Natrinmäthylat (aus 15 g Natrium) mit vollkommen trockenem Äther und fügt portionsweise unter Umschütteln 100 g Oxalester hinzu. Unter diesen Bedingungen löst sich das Natriumäthylat langsam auf. Man fügt zu der trüben Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen 119 g Bernsteinsäureester. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die man einige Tage stehen läßt. Dann schüttelt man unter Abkühlen mit Wasser durch, hebt die überstehende Ätherschicht, welche noch etwas unveränderten Bernsteinsäureester enthält, ab und zersetzt die im Wasser gelöste Natriumverbindung durch

[1]) Ber. **42** (1909) 655.

[2]) Ber. **22** (1889) 885.

verdünnte Säure. Der Oxalbernsteinsäureester scheidet sich als schweres Öl aus und wird ausgeäthert. Man wäscht die Ätherlösung mit wenig Sodalösung, filtriert sie durch trockene Filter und entfernt den Äther im Vakuum.

Eigenschaften: Die Pyridazinon-3-carbonsäure kristallisiert mit 1 Mol. Kristallwasser, das bei 100° entweicht. Wasserfrei schmilzt sie bei 198°. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser.

Phthalazin,

4,5-Benzo-pyridazin

Man kocht nach Gabriel und F. Müller[1]) 10 g ω-Tetrabrom-o-xylol 6—8 Stunden mit 1 Liter Wasser am Rückflußkühler; die von einer kleinen Menge unveränderter Substanz abgegossene Lösung wird mit Alkali neutralisiert und mit 1 Mol. Hydrazinsulfat und 2 Mol. Kaliumhydroxyd (pro 1 Mol. $C_8H_6Br_4$) vermischt. Dann dampft man die schwach saure Flüssigkeit bis zum Beginn der Kristallisation ein, macht sie stark alkalisch, schüttelt sie 3—4mal mit Benzol aus und entzieht den Benzolauszügen die Base durch Schütteln mit Salzsäure. Die saure Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wobei 3,5 g Phthalazin-Chlorhydrat zurückbleiben (= 88,7% der Theorie).

Zur Gewinnung der freien Base behandelt man das Chlorhydrat mit Kalilauge, zieht das Phthalazin mit Benzol aus und destilliert das Benzol ab.

Das für obige Darstellung nötige ω-Tetrabrom-o-xylol wird nach Gabriel und Müller in folgender Weise erhalten: In 20 g o-Xylol, die sich in einem Fraktionierkolben befinden, dessen weites, seitliches Ansatzrohr verlängert und nach oben gebogen ist, so daß es als Rückflußkühler dient, wird bei 140° die berechnete Menge Brom (4 Mol.) sehr langsam eingetröpfelt. Es empfiehlt sich, den Tropftrichter in den Hals des Kolbens einschleifen zu lassen, um einen Verschluß durch Kork oder Gummi zu vermeiden, der durch Brom und Bromwasserstoff stark angegriffen und deshalb eine Verschmierung der Reaktionsprodukte herbei-

[1]) Ber. 28 (1895) 1831.

führen würde. Die Masse wird, nachdem alles Brom eingetragen ist, in eine Schale gegossen, worin sie sofort kristallinisch erstarrt (73 g). Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol und Abpressen auf Ton werden 60% der theoretischen Ausbeute an Tetrabromid gewonnen (Schmp. 115—117°).

E i g e n s c h a f t e n: Phthalazin kristallisiert (aus Äther) in schwach gelblichen, flachen Nadeln vom Schmp. 90—91°. Sdp. gegen 315—317° (unter teilweisem Zerfall). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Essigester, weniger leicht in Äther, unlöslich in Ligroin.

Phthalazon,

H
C
N
NH
C
O

Für die Darstellung von Phthalazon empfehlen G a b r i e l und N e u m a n n [1]) folgendes Verfahren:

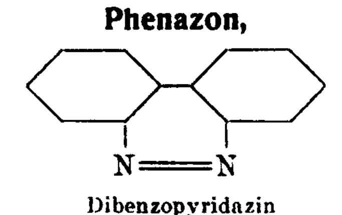
25 g Phthalid (s. dort) werden bei 140° entweder durch Einleiten von Bromdampf (1 Mol.) mittels Kohlensäure oder noch bequemer durch langsames Eintröpfeln von Brom in α-Bromphthalid verwandelt. Das nach dem Erkalten erstarrte, fast farblose, kristallinische Produkt (ca. 40 g) wird in $^1/_2$ Liter heißem Wasser auf dem Wasserbade unter Umschwenken gelöst (Bildung von Phthalaldehydsäure) und dann mit der zur Neutralisation der entstandenen Bromwasserstoffsäure und Phthalaldehydsäure eben nötigen Menge konz. Natronlauge versetzt. Nunmehr gießt man in die heiße Flüssigkeit eine heiße Lösung, welche 25 g Hydrazinsulfat und 7,7 g Natriumhydroxyd in etwa 80 ccm Wasser enthält. Die Mischung erfüllt sich sofort mit einem gelblichen Niederschlag, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade farblos wird und bis auf die geringe Menge eines farblosen Pulvers wieder in Lösung geht. Man filtriert die Flüssigkeit heiß, worauf das Filtrat beim Erkalten zu einem Brei langer Nadeln von Phthalazon erstarrt.

Ausbeute ca. 20 g.

E i g e n s c h a f t e n : Glasglänzende lange Nadeln vom Schmp. 182°. Sdp. 337° bei 755 mm Druck. Sublimiert in Prismen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol oder Benzol.

[1]) Ber. 26 (1893) 523.

Phenazon,



Dibenzopyridazin

Phenazon läßt sich leicht durch geeignete Reduktion von 2,2'-Dinitrobiphenyl erhalten.

T ä u b e r[1]) gibt folgende Vorschrift: 5 g 2,2'-Dinitrodiphenyl (s. unten) werden in 200 g Methylalkohol gelöst; die Lösung wird unter Wasserkühlung und fortwährendem Umschütteln innerhalb 45 Minuten mit 250 g 3proz. Natriumamalgam versetzt. Nachdem man noch einige Zeit ohne äußere Kühlung weiter geschüttelt hat, gießt man die methylalkoholische Lösung vom Quecksilber ab, filtriert sie und dampft sie bis auf ein geringes Volumen ein. Durch Zusatz von Wasser scheidet man die Base ab. Man löst sie nach dem Abfiltrieren in etwa 10proz. Salzsäure, verdünnt noch mit Wasser und fällt kalt mit Ammoniak. Die dadurch kristallinisch abgeschiedene Base kristallisiert man einige Male aus verdünntem Alkohol um. Ausbeute ca. 2 g.

W o h l f a h r t.[2]) empfiehlt die elektrolytische Reduktion von 2,2'-Dinitrodiphenyl. Als Anode dient ein Bleistreifen in einer mit kalt gesättigter Sodalösung gefüllten Tonzelle, als Kathode ein Nickeldrahtnetzzylinder von 250 qm einseitiger Oberfläche. Elektrolysiergefäß ist ein Becherglas.

Man löst 10 g Dinitrobiphenyl heiß in 220 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser mit einem Zusatz von 2 g Natriumacetat. Bei einer Stromdichte von 5—6 Amp. pro 1 qcm verläuft die Reduktion äußerst glatt ohne Entwicklung von Wasserstoff. Wenn etwas mehr als die nötigen 8,8 Amp.-Stunden eingeleitet sind, wird der Strom unterbrochen und die Lösung filtriert. Aus dem stark eingedampften Filtrat wird das Phenazon mit Wasser ausgefällt. Hierauf löst man das Rohprodukt mehrmals mit verdünnter Salzsäure, filtriert und fällt mit Ammoniak aus, wobei die Substanz in feinen grüngelben Nädelchen erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Das für die Ausführung der obigen Methoden nötige Dinitrobiphenyl gewinnt man nach N i e m e n t o w s k i[3]) in folgender Weise: Man suspendiert 276 g (2 Mol.) feingepulvertes und durch ein feines Sieb getriebenes o-Nitroanilin in einem 4-Liter-Kolben in 2 Liter Wasser und 700 ccm roher Salzsäure, und diazotiert unter kräftigem Umschüt-

---

[1]) Ber. **24** (1891) 3085. — [2]) J. prakt. Chem. (2) **65** (1902) 296.

[3]) Ber. **34** (1901) 3327.

teln mittels einer gesättigten, wässerigen Lösung von Natriumnitrit. Falls sich dabei die Flüssigkeit, was besonders gegen Ende der Operation gewöhnlich eintritt, stärker erhitzen sollte, so sorgt man für Kühlung mit kaltem Wasser von außen, oder trägt einige Stückchen Eis in die Lösung ein. Vier solche Portionen können ohne besondere Mühe nebeneinander gleichzeitig verarbeitet werden.

Zur Zersetzung dieser Diazolösung nach der Gattermannschen Methode sind 250 g Kupfer notwendig, welche aus 1 kg Kupfervitriol durch Umsetzen mit Zinkstaub und Auswaschen des Metalls am Koliertuch mittlerweile dargestellt worden sind[1]). Auf dieses als dickliche Paste am Boden eines geräumigen Porzellantopfes aufgetragene Metall gießt man durch ein Faltenfilter die Diazolösung, sorgt für gehöriges Durchmischen der reagierenden Masse (am besten mittels Rührwerk), und verhütet ein zu starkes Steigen der Temperatur durch Eintragen von Eisstückchen. Beim Verarbeiten kleinerer Mengen o-Nitranilin (bis zu 200 g) kann die Eiskühlung unterlassen werden.

Nachdem die Reaktionsmasse $^1/_4$ Stunde andauernd gerührt wurde, sammelt man den Niederschlag am Koliertuch, verdrängt das Wasser durch Alkohol und extrahiert mit siedendem Benzol. Das Dinitrobiphenyl ist in Benzol leicht löslich; nach 5- oder 6maligem Auskochen mit diesem Lösungsmittel enthält der Niederschlag keine Spur mehr von diesem Produkt. Die im Wasserbade sehr stark konz. Benzolauszüge werden noch heiß mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Alkohol versetzt. Das Dinitrobiphenyl fällt sofort rein in kleinen braungelben Kristallen aus, das beigemischte o-Nitrochlorbenzol bleibt in Lösung. Ausbeute ca. 60% des angewandten Nitranilins.

Eigenschaften: Phenazon bildet feine, hell grüngelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 156°. Es siedet fast unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Eisessig und Chloroform, schwer in Ligroin, leichter in Äther.

Pyrimidin,

```
        H
       C—N
     //    \\
  HC          CH
     \      /
       C=N
       H
```

1,3-Diazin

Man trägt nach Gabriel[2]) 5 g Trichlorpyrimidin (s. dort) in ein

[1]) Es ist wesentlich für die Ausbeute, daß frisch ausgefälltes Kupfer verwendet wird. Nicht notwendig ist es, die Kupferpaste zur Entfernung mitgerissenen Zinkstaubes mit Salzsäure zu behandeln.

[2]) Ber. 33 (1900), 3667.

Gemisch von 35 g Zinkstaub und 500 ccm heißem Wasser ein und kocht am Rückflußkühler, solange noch Öltröpfchen zurückfließen (etwa 1 Stunde). Dann destilliert man ab und sammelt das Destillat, bis auf Zusatz von Sublimatlösung keine Trübung mehr eintritt. Das Destillat wird dann mit Quecksilberchloridlösung versetzt, was zur Abscheidung feiner, weißer Kristallchen führt. Die ausgefällte Quecksilberdoppelverbindung (ca. 2,5 g) wird abgesaugt und dann mit 5 ccm einer konz. Natriumsulfidlösung destilliert. Sind etwa 1,5 ccm Destillat übergegangen, so fügt man zu diesem unter Kühlung festes Ätzkali, worauf sich an der Oberfläche ein Öl sammelt, das beim Einstellen des Gefäßes in Eiswasser zu einer faserigen, niedrig schmelzenden Kristallmasse erstarrt. Man schüttelt mit Äther aus, trocknet und verdampft den Äther.

Ausbeute ca. 25% der Theorie.

Eigenschaften: Langfaserige Kristallmasse von durchdringend narkotischem Geruch. Schmp. 20—22°. Sdp. 123,5—124° (korr.) unter 762 mm Druck. Mischbar mit Wasser.

2,4,6-Trichlorpyrimidin,

```
          Cl
         C – N
       //      \\
   HC            CCl
       \\      //
         C = N
          Cl
```

Nach Gabriel[1]) erhitzt man 25 g Barbitursäure (s. dort) mit 75 ccm Phosphoroxychlorid im geschlossenen Rohr im Schüttelbade etwa 1 Stunde auf 130—140°. Es entsteht eine trübe Lösung (die Trübung rührt evtl. von einer Verunreinigung der Barbitursäure her). Nunmehr wird der erkaltete Röhreninhalt auf 500 g zerstoßenes Eis gegossen, welches sich in einem mit Außenkühlung versehenem starkwandigem Kolben befindet. Beim Durchschütteln geht das Chlorid allmählich in Lösung; dann scheiden sich gelbliche Flocken und ein schweres Öl ab, welches allmählich zu kristallinischen gelben Brocken erstarrt. Nach Zusatz von etwa 1000 g Eiswasser wird das Ganze mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Brocken in Lösung gehen, während ein gelblicher Schlamm unter der Ätherschicht schwimmt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten auf dem Wasserbade ein schweres Öl, aus dem sich eine geringe Menge gelber Kriställchen ausscheidet. Ohne Berücksichtigung dieser Ausscheidung wird die Substanz mit Chlorcalcium getrocknet und dann destilliert. Hiebei geht das Hauptprodukt unter Hinterlassung eines geringen bräunlichen Rückstandes als farbloses,

[1]) Ber. 33 (1900) 3666.

schweres Öl bei 213° (unter 755 mm Druck) über. In Eiswasser erstarrt das Destillat zu einer harten Kristallmasse vom Schmp. 21°.

Ausbeute 25 g (66% der Theorie).

E i g e n s c h a f t e n : Farblose, harte Kristalle vom Schmp. 21°. Sdp. 213° (unter 755 mm Druck). Nicht merklich löslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Der Dampf der Substanz greift die Augen heftig an.

Kyanmethin,

```
       CH3
       |
      C—N
    //    \\
 HC          C · CH3
    \\    /
      C=N
      |
      NH2
```

2,6-Dimethyl-4-aminopyrimidin

Die Darstellung von Kyanmethin geschieht nach E. v. M e y e r[1]) durch Behandeln von Acetonitril mit Natrium.

In eine mit Rückflußkühler verbundene und mit trockener Kohlensäure gefüllte Retorte bringt man blankes Natrium (1 Teil) in ziemlich großen Stücken. Das obere Ende des Kühlers ist luftdicht mit einer abwärts gebogenen Glasröhre verbunden, welche in Quecksilber etwa 10 cm tief eintaucht. Durch einen Hahntrichter läßt man absolut trockenes Acetonitril (6 Teile) zu dem Natrium fließen, und zwar zuerst etwa nur $^{1}/_{3}$ der Gesamtmenge. Es beginnt nach kurzem Stehen eine von Gasentwicklung begleitete lebhafte Reaktion. Steigt mit dem Aufhören der Gasentwicklung das Quecksilber zurück, so läßt man eine neue Portion Acetonitril zufließen und verfährt ebenso mit dem Rest. Zuletzt erwärmt man die Retorte im Ölbade bis zum Verschwinden des Natriums. Man destilliert dann den geringen vorhandenen Überschuß von Acetonitril ab, löst das Produkt in Wasser, scheidet durch Eindampfen das Kyanmethin ab und kristallisiert aus Alkohol um.

Ausbeute ca. 60% des Acetonitrils.

E i g e n s c h a f t e n : Monokline Kristalle vom Schmp. 180—181° Sublimiert in Nadeln. 1 Teil löst sich bei 18° in 0,64 Teilen Wasser und in 5,25 Teilen Alkohol.

---

[1]) J. prakt. Chem. (2) **27** (1883) 153.

Chinazolin,

o-Nitrobenzaldehyd und Formamid kondensieren sich unter der Einwirkung von Chlorwasserstoff glatt zu o-Nitrobenzal-bisformamid, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CHO)_2$[1]). Diese Verbindung (Schmp. 177—178°) läßt sich nach Bogert und McColm[2]) sehr gut in Chinazolin verwandeln.

Zu einem Gemisch von 20 g fein gepulvertem o-Nitrobenzal-bisformamid mit 60 g Zinkstaub werden 240 g zerstoßenes Eis und dann langsam 80 g Eisessig hinzugesetzt, wobei die Mischung gut geschüttelt wird. Wenn nach etwa einstündigem Schütteln (unter häufigem Zusatz kleiner Mengen Zinkstaubs) die Reduktion beendet ist, wird die saure Lösung vom überschüssigen Zinkstaub abfiltriert. Man fügt hinreichend Natronlauge (400 ccm 50proz. Lauge) hinzu, um das zunächst ausfallende Zinkhydroxyd wieder in Lösung zu bringen, zieht die alkalische Lösung wiederholt mit Äther aus, trocknet den Äther mit Natriumsulfat und dampft ihn ab. Das hinterbleibende Chinazolin wird dann durch Umkristallisieren aus Petroläther oder durch Destillation gereinigt. Ausbeute: 10 g reine Substanz, d. i. 93% der theoretischen Menge.

Eigenschaften: Farblose Kristalle. Schmp. 48°. Sdp. 243°. Unlöslich in Wasser; löslich in allen üblichen organischen Lösungsmitteln.

2-Chinazolon,

Man erhitzt nach Gabriel und Stelzer[3]) je 1 g o-Amidobenzaldehyd (s. dort) mit 4 g Harnstoff in einem Reagenzglas auf 150 bis

[1]) D. R.-P. 174 941 (1905). — [2]) J. Am. Chem. Soc. 49 (1927) 2651.

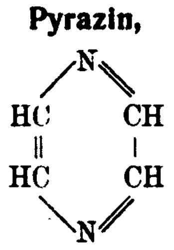
[3]) Ber. 29 (1896) 1313; Ber. 28 (1895) 1037.

155°. Der Aldehyd schwimmt zunächst auf dem geschmolzenen Harnstoff, verwandelt sich aber beim Durchrühren der Masse in einigen Minuten in einen gelblichen, bröcklichen Brei; dabei entweicht reichlich Ammoniak und Wasserdampf. Nach 10 Minuten wird die Schmelze abgekühlt, mit Wasser versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Man wäscht die gelben ungelösten Brocken mit Wasser und kocht mit Alkohol aus, wodurch eine gelbfärbende Verunreinigung in Lösung gebracht wird, während das Chinazolon als schneeweißes Pulver zurückbleibt.

Ausbeute 1,2—1,3 Teile aus 1 Teil o-Amidobenzaldehyd.

Eigenschaften: Weißes, mikrokristallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Salzsäure ein zitronengelbes Chlorhydrat.

Pyrazin,



Nach L. Wolff und Marburg[1]) verfährt man zur Darstellung von Pyrazin folgendermaßen:

Man trägt 25 g durch Destillation gereinigtes, innerhalb 2—3° destillierendes Diacetalylamin (s. unten) in 75 konz. Salzsäure, die auf 0° abgekühlt ist, ein, dampft im Vakuum die Hälfte der Flüssigkeit weg und füllt mit Wasser wieder zum ursprünglichen Volumen auf, wobei das ausgeschiedene Salz in Lösung geht. Sodann setzt man 7,2 g Hydroxylaminchlorhydrat hinzu und läßt die Flüssigkeit 2 Tage stehen. Nunmehr wird die Lösung $^1/_4$ Stunde auf 60—80° erwärmt, wobei sie braune Farbe annimmt, dann unter guter Kühlung mit konz. Kalilauge im Überschuß versetzt und einer Destillation unterworfen. Dabei geht das gebildete Pyrazin als sehr leicht flüchtige Substanz mit den ersten Anteilen des Destillates über; man scheidet es daraus durch Zusatz von Kaliumhydroxyd ab und nimmt es mit wenig Äther auf. Die ätherische Lösung wird mittels Kaliumcarbonat getrocknet; beim Abdampfen hinterläßt sie das Pyrazin als beim Abkühlen sofort blättrig erstarrende Masse. Ausbeute 6,4 g, d. i. 78% der berechneten Menge. Bei der Destillation geht nach einem kleinen ätherhaltigen Vorlauf das reine Pyrazin bei 115—116° über.

Die Darstellung des für obigen Versuch nötigen Diacetalylamins, $HN(CH_2 \cdot CH[OC_2H_5]_2)_2$, erfolgt nach L. Wolff und Marburg[2])

[1]) Ann. **363** (1908) 217. — [2]) Ann. **363** (1908) 179.

zweckmäßig in folgender Weise: Je 50—70 g reines Chloracetal (s. S. 70) werden mit $^3/_4$ dieses Gewichtes bei 0° gesättigten absolut alkoholischen Ammoniaks in Röhren zuerst etwa 20 Stunden auf 115—120°. dann 20 Stunden auf 125 bis höchstens 130° erhitzt. Die Röhren zeigen beim Öffnen keinen Druck. Die in ihnen enthaltene klare rotbraune Lösung wird von abgeschiedenem Chlorammonium abgesaugt und dann durch Destillation im Wasserbad und später im Kochsalzbad vom Alkohol befreit; dabei destilliert auch etwas Chloracetal ab. Der Rückstand besteht aus einem Gemisch von Mono-, Di- und Triacetalylamin mit Chloracetal. Das Gemisch wird mit dem 3—5fachen Volumen Wasser gut durchgeschüttelt, wobei alles Acetalylamin und der größte Teil des Diacetalylamins in Lösung (I) geht. Während das an der Oberfläche abgeschiedene braune Öl (II) das Triacetalylamin, Chloracetal und wenig Diacetalylamin enthält. Da es sehr wichtig ist, das Chloracetal vollständig zu entfernen (Chloracetal würde bei der Destillation des Diacetalylamins sekundäre Reaktionen veranlassen), wird Lösung (I) nach Abtrennung des Öles (II) mit wenig Äther ein- oder zweimal ausgeschüttelt; in den Äther geht das Chloracetal und Triacetalylamin, dagegen nur wenig Diacetalylamin. Die ätherischen Auszüge werden mit Öl (II) vereinigt.

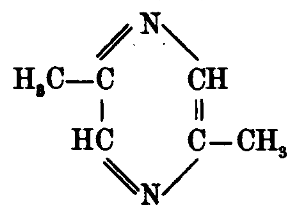
Zur Gewinnung der Hauptmenge des Diacetalylamins wird die wässerige Flüssigkeit (I) nunmehr mit größeren Mengen Äther zehn- bis zwölfmal erschöpfend extrahiert. Das Diacetalylamin geht dabei fast vollständig in den Äther, außerdem der noch vorhandene kleine Rest von Triacetalylamin, während Acetalylamin kaum vom Äther aufgenommen wird. Man destilliert den Äther zum größten Teil ab, trocknet die Lösung sorgfältig mit Kaliumcarbonat und fraktioniert bei 10 mm Druck. Bei 85—125° geht ein Gemisch von Acetalylamin und (vorwiegend) Diacetalylamin über; dann folgt bei 125—145° die Hauptmenge des Diacetalylamins und zwischen 145 und 165° ein Gemisch von Diacetalylamin und Triacetalylamin. Bei weiterem 5—6maligem sorgfältigen Fraktionieren liefern diese Fraktionen reines, unter 10 mm Druck bei 135° siedendes Diacetalylamin.

Aus dem Öl (II) läßt sich durch 4—5maliges Fraktionieren bei 10 mm Druck noch einiges Diacetylamin gewinnen, jedoch nicht ganz frei von Chloracetal und Triacetalylamin. Die vollkommene Reinigung dieses Anteils geschieht schließlich am besten auf dem Weg über das gut kristallisierende Oxalat, das als ein voluminöser Niederschlag aus der absolut ätherischen Lösung der Base quantitativ ausfällt, wenn man wasserfreie Oxalsäure, in absolutem Äther gelöst, hinzufügt, bis Tropäolinpapier schwach saure Reaktion anzeigt. Man saugt unter Ausschluß von Feuchtigkeit ab, wäscht mit Äther nach und kristallisiert das Salz

aus 16 Gewichtsteilen siedendem abs. Alkohol um. Aus der wässerigen Lösung des Oxalates läßt sich das reine Diacetalylamin durch Zusatz von Lauge und Ausschütteln mit Äther gewinnen.

Ausbeute: 100 g Chloracetal liefern etwa 30 g reines Diacetalylamin.

2,5-Dimethylpyrazin,



Nach Gabriel und Pinkus[1]) werden 8,7 g Isonitrosoaceton (s. unten) in eine Lösung von 45 g kristallisiertem Zinnchlorür in 65 ccm rauchender Salzsäure allmählich in kleinen Portionen unter Umschütteln eingetragen, wobei man mit kaltem Wasser von außen kühlt. Die klare Flüssigkeit wird dann mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter Kühlung allmählich mit 240 ccm 33proz. Kalilauge versetzt. Hierauf wird eine Lösung von 30 g Quecksilberchlorid eingegossen, wobei sich Quecksilber abscheidet. Nun leitet man Wasserdampf hindurch und fängt etwa 100 ccm Destillat auf.

Dieses Destillat enthält neben geringen Mengen Ammoniak, welche man mit Salzsäure neutralisiert, reichlich Dimethylpyrazin, das man mit Sublimatlösung als Doppelverbindung $C_6H_8N_2 \cdot 2HgCl_2$ fällt. Ausbeute 20 g (60% der Theorie). Aus dem Quecksilbersalz isoliert man durch Destillation mit Kalilauge das Dimethylpyrazin. Man trocknet es mit festem Kaliumhydroxyd und destilliert es.

Das für den Versuch notwendige Isonitrosoaceton wird gewonnen, indem man nach Ceresole[2]) 4,5 Teile Acetessigester in einer Lösung von 2,1 Teil Ätzkali in 80 Teilen Wasser löst, 2,5 Teile Natriumnitrit, in 10 Teilen Wasser gelöst, hinzufügt und die Flüssigkeit 24 Stunden stehen läßt. Dann säuert man unter Kühlung an, wobei reichliche Kohlensäureentwicklung auftritt, äthert aus und verdampft den Äther. Es hinterbleibt Nitrosoaceton, welches alsbald kristallisiert und von etwas beigemengtem Öl leicht durch Abpressen befreit wird. (Schmp. 65°.)

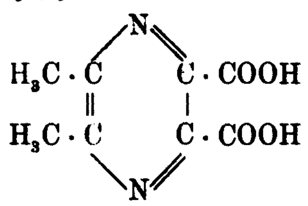
Eigenschaften: 2,5-Dimethylpyrazin ist eine farblose Flüssigkeit, die beim Kühlen in Eiswasser zu Rhomboedern oder glänzenden Tafeln vom Schmp. 15° erstarrt. Sdp. 155° (korr.). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther.

---

[1]) Ber. 26 (1893) 2206.

[2]) Ber. 15 (1882) 1326.

2,3-Dimethylpyrazin-5,6-dicarbonsäure,



Man erhitzt nach Gabriel und Sonn[1]) 5 g 2,3-Dimethylchinoxalin (s. dort) in 500 ccm heißem Wasser mit 35 ccm n-Kalilauge und 30 g Kaliumpermanganat (in $1^1/_2$ Liter Wasser) auf dem Wasserbade. Nach etwa 1 Stunde filtriert man die Lösung vom Mangandioxydhydrat ab, dampft sie auf ein kleineres Volumen ein, säuert sie mit Essigsäure an, erwärmt und fügt dann Silbernitratlösung hinzu. Das dabei abgeschiedene Silbersalz wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, dann mit heißem Wasser aufgeschlämmt und durch Schwefelwasserstoff oder Salzsäure in die freie Säure verwandelt. Man filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne, löst den braunen Rückstand in Wasser, entfärbt die Lösung durch Tierkohle und dampft sie wiederum im Vakuum ein. Aus ihrer Lösung in wenig heißem Wasser schießt die Dimethylpyrazindicarbonsäure in prismatischen Kristallen an.

Eigenschaften: Glänzende rhombische Prismen, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten und bei 100° wasserfrei werden. Wasserfrei schmilzt die Säure bei 200° unter Aufschäumen zu einer klaren Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich mit Eisenvitriol bordeauxrot.

Piperazin,

H
N
H_2C CH_2
H_2C CH_2
N
H

Diäthylendiamin

In Anlehnung an das DRP. 74628 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., haben Pratt und Young[2]) folgendes Verfahren beschrieben: Das feuchte Rohprodukt, das beim Nitrosieren von 55 g Diphenylpiperazin (s. dort) entsteht und durch Absaugen isoliert wird, wäscht man einmal mit Wasser aus und bringt es dann zu einer 40proz.

[1]) Ber. **40** (1907) 4854. — [2]) J. Am. Chem. Soc. **40** (1918) 1430.

Lösung von 190 g Natriumbisulfit, worauf man die Suspension unter Rühren auf etwa 80° erwärmt. Es vollzieht sich dabei in glatter Reaktion die Abspaltung der beiden Arylgruppen. Dabei entsteht eine tiefrote Lösung, in der eine beträchtliche Menge fester Substanz suspendiert ist. Man filtriert die Lösung, macht sie mit Natronlauge stark alkalisch und engt sie durch Destillation ein. Dann unterwirft man die Flüssigkeit einer Destillation mit überhitztem Wasserdampf, wobei man den Kolben in ein auf etwa 160° erhitztes Ölbad stellt. Mit dem Wasserdampf destilliert das gebildete Piperazin rasch über. Es wird in Salzsäure aufgefangen. Um festzustellen, wann das Piperazin vollständig übergegangen ist, bedient man sich einer Mikromethode, die auf der Schwerlöslichkeit des Piperazin-Chloroplatinats beruht. Spuren von Piperazin liefern mit Platinchloridlösung hellgelbe Kristalle, die je nach der Konzentration der Base verschieden aussehen, im allgemeinen aber rechteckig gestaltet sind. Man bringt einen Tropfen des Destillats auf einen Objektträger und läßt einen Tropfen Platinchloridlösung zulaufen. Sofortige, unter dem Mikroskop wahrnehmbare Niederschlagsbildung läßt erkennen, daß die Destillation noch fortgesetzt werden muß.

Die saure wäßrige Lösung der Base wird zur Trockne eingedampft. Das rohe Salz kann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert oder durch Destillation mit konz. Natronlauge in die freie Base umgewandelt werden.

E i g e n s c h a f t e n: Große rhombische Blätter (aus heißem Alkohol). Schmp. 104°; Sdp. 145—146°. Zerfließlich; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N, N'-Diphenylpiperazin,

H_2 H_2
C—C
C_6H_5—N< >N—C_6H_5
C—C
H H_2

Man hält nach B i s c h o f f[1]) Anilin (2 Mol.) mit Äthylenbromid (2 Mol.) und geglühtem Natriumkarbonat (2 Mol.) unter beständigem Umrühren am Rückflußkühler im Ölbade 5—6 Stunden lang in gelindem Sieden. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser ausgekocht und der Rückstand aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkristallisiert.

E i g e n s c h a f t e n: Nadeln vom Schmp. 163,5°. Siedet unter Zersetzung bei 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

[1]) Ber. **22** (1889) 1778.

Dinitrosodiphenyl-piperazin,

Nach einer Vorschrift von M o r l e y [1]) und von P r a t t und Y o u n g [2]) werden 55 g getrocknetes und fein gepulvertes Diphenylpiperazin in 220 ccm kalter konz. Salzsäure suspendiert. Hierzu fügt man langsam unter Anwendung einer Rührvorrichtung eine gesättigte Lösung von 44 g Natriumnitrit, und zwar unter Anwendung eines Trichterrohres, das bis auf den Boden des Gefäßes reicht. Hierdurch wird vermieden, daß ein großer Teil von den nitrosen Dämpfen entweicht und daß erhebliche Mengen Teer gebildet werden. Während dieser Nitrosierung muß das Reaktionsgemisch gekühlt werden. Das entstandene Produkt wird abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gelöst; die Lösung wird filtriert und das Filtrat mit Ammoniumcarbonat versetzt. Der entstandene grüngelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man löst das Rohprodukt in einer gerade hinreichenden Menge Aceton, fügt die zweifache Menge Alkohol hinzu, dampft bis auf ein Drittel des Volumens ein und läßt die Substanz kristallisieren.

E i g e n s c h a f t e n : Schwarze Nadeln. Wird durch siedende wässerige Natronlauge nicht verändert.

Chinoxalin,

Benzo-pyrazin

Zur Darstellung von Chinoxalin trägt man nach H i n s b e r g [3]) feingepulverte Bisulfitverbindung von Glyoxal in geringem Überschuß in eine auf 50—60° erwärmte wässerige Lösung von o-Phenylendiamin und schüttelt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die Chinoxalinbildung ist dann innerhalb weniger Minuten vollendet. Der Überschuß an

[1]) Ber. **12** (1879) 1795.
[2]) J. Am. Chem. Soc. **40** (1918) 1430.
[3]) Ann. **237** (1887) 334.

Bisulfitverbindung des Glyoxals wird angewendet, um eine sicher vollständige Überführung des o-Diamins zu bewirken, da sich unverändertes Phenylendiamin und Glyoxalin nur schwer trennen lassen.

Zur Isolierung der Base setzt man Kalilauge im Überschuß zu, hebt das sich ausscheidende Chinoxalin ab, trocknet über festem Kaliumhydroxyd und destilliert.

Eigenschaften: Weiße Kristalle vom Schmp. 27°; Sdp. 229° (unkorr.). Riecht in der Kälte chinolinähnlich. Löslich in jedem Verhältnis in Alkohol, Äther, Benzol und kaltem Wasser; wird aus der kalten wässerigen Lösung beim Erwärmen oder durch Zusatz von Alkali abgeschieden.

2,3-Dichlorchinoxalin,

N
CCl
CCl
N

Dichlorchinoxalin erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dioxychinoxalin (s. dort). Man erhitzt nach Hinsberg und Pollak[1]) die Dioxyverbindung mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid in einem Ölbade auf 160° und behandelt nach dem Verjagen des Phosphoroxychlorides das Reaktionsprodukt mit Wasser, worin das Dichlorchinoxalin unlöslich ist. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt.

Eigenschaften: Farblose Kristalle vom Schmp. 150°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

2,3-Dioxychinoxalin,

N
COH
COH
N

Man schmilzt nach Hinsberg und Pollak[2]) o-Phenylendiamin mit überschüssiger Oxalsäure bei 160° zusammen und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus Wasser um.

[1]) Ber. **29** (1896) 784.

[2]) Ber. **29** (1896) 784; Ann. **287** (1899) 347.

Eigenschaften: Lange, farblose Nadeln (aus Wasser), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten, das beim Stehen über Schwefelsäure entweicht. Schmilzt noch nicht bei 290°. Nicht unlöslich in Wasser.

2,3-Dimethylchinoxalin,

N
C · CH_3
C · CH_3
N

Äquimolekulare Mengen von freiem o-Phenylendiamin und Diacetyl in wäßriger Lösung kondensieren sich nach Gabriel und Sonn[1]) leicht zu Dimethylchinoxalin. Von etwa beigemengtem überschüssigem Diamin läßt sich das Dimethylchinoxalin durch Destillation mit Wasserdampf befreien; das Dimethylchinoxalin ist mit den Dämpfen flüchtig, das Diamin nicht.

Für die Darstellung der Base ist es nicht nötig, erst das Diacetyl aus Diacetylmonoxim zu bereiten, sondern man kann folgendermaßen verfahren:

Essigsaures o-Phenylendiamin wird mit Diacetylmonoxim (s. unter Diacetyl) in wässeriger Lösung erwärmt. Die Flüssigkeit gesteht nach kurzer Zeit zu einem dicken Kristallbrei. Zur Beendigung der Reaktion stellt man das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad und unterwirft es dann der Wasserdampfdestillation. Dabei geht die Hauptmenge des Dimethylchinoxalins aus der sauren Lösung, der Rest nach Zusatz von Alkali über. Beim Abkühlen des Destillats scheidet sich die Base in feinen glänzenden Nädelchen aus; durch Zusatz von Alkali wird die Abscheidung vollständig.

Eigenschaften: Farblose wasserhaltige Nadeln, die an der Luft sehr rasch verwittern. Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Substanz bei ca. 85°, wird dann wieder fest, fängt von 104° an zu sintern und ist bei 106° zu einer klaren Flüssigkeit geschmolzen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Säuren. Schmilzt unter heißem Wasser, löst sich und kristallisiert beim Erkalten wieder aus. Es besitzt einen eigentümlichen Geruch.

---

[1]) Ber. **40** (1907) 4852.

2,3-Diphenylchinoxalin,

N

$C \cdot C_6H_5$

$C \cdot C_6H_5$

N

Diphenylchinoxalin entsteht nach Hinsberg und König[1]) in quantitativer Ausbeute beim Erhitzen molekularer Mengen von o-Phenylendiamin und Benzil.

An Stelle des freien o-Phenylendiamins läßt sich auch dessen Chlorhydrat verwenden, wenn man nach Tr. Wolff[2]) folgendermaßen verfährt: Man erhitzt ein inniges Gemisch molekularer Mengen von gut gepulvertem o-Phenylendiaminchlorhydrat und Benzil im Ölbade, bis ein in die Reaktionsmasse eintauchendes Thermometer 105 bis 110° zeigt. Es entwickelt sich dann ein gleichmäßiger Strom von Chlorwasserstoff. Wird die Salzsäureentwicklung schwach, so erhöht man die Temperatur allmählich bis zum Schmelzpunkt des Reaktionsproduktes (125—126°). Nach Beendigung der Reaktion läßt man erkalten und kristallisiert die Schmelze wiederholt aus siedendem Alkohol um. Ausbeute ca. 73% der Theorie.

Eigenschaften: Farblose Nadeln vom Schmp. 125—126°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, mäßig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser.

2,3-Chinoxalindicarbonsäure,

N

C · COOH

C · COOH

N

Das Natriumsalz der Chinoxalindicarbonsäure entsteht nach Hinsberg und König[3]) beim Eintragen der berechneten Menge von dioxyweinsaurem Natrium in eine konzentrierte, auf ca. 60—80° erwärmte wäßrige Lösung von o-Phenylendiamin. Man setzt die Dicarbonsäure durch Salzsäure in Freiheit und kristallisiert sie aus heißem Wasser um.

---

1) Ber. 27 (1894) 2181.

2) J. prakt. Chem. (2) 57 (1898) 546.

3) Ber. 27 (1894) 2185.

Eigenschaften: Farblose Prismen, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten und bei ca. 190° unter Kohlendioxydabgabe schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser und Alkohol. Das Kristallwasser entweicht bei 110°.

2,3-Chinoxalindicarbonsäureanhydrid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=C-CO \\ \quad | \qquad >O \\ N=C-CO \end{matrix}\right.$$

Man erhitzt nach Philips[1]) Chinoxalindicarbonsäure einige Zeit mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid auf 130°. Die Dicarbonsäure verwandelt sich dabei in einen Brei hellbrauner Nädelchen, die aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert werden können.

Eigenschaften: Lange, glänzende, hellbraune Nadeln, die bei 251° unter Zersetzung schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

2-Amidochinoxalin-3-carbonsäure,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=C\cdot COOH \\ | \\ N=C\cdot NH_2 \end{matrix}\right.$$

Man führt nach Philips[2]) das 2,3-Chinoxalindicarbonsäureanhydrid (s. dort) mit Ammoniak nach der Reaktion

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=C-CO \\ | \qquad >O \\ N=C-CO \end{matrix}\right. + 2NH_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N=C-COONH_4 \\ | \\ N=C-CONH_2 \end{matrix}\right.$$

über in das Ammoniumsalz der entsprechenden Amidsäure und unterwirft die so gebildete Amidsäure der Hofmannschen Reaktion.

Man suspendiert das feingepulverte Anhydrid in Benzol und leitet längere Zeit trockenes Ammoniakgas ein, wobei sich das Anhydrid in eine weiße, flockige Masse verwandelt. Dieselbe wird auf Ton getrocknet und aus warmem Wasser umkristallisiert (Schmp. 225°). Man löst das

---

1) Ber. 28 (1895) 1656.

2) Ber. 28 (1895) 1655.

Salz in Sodalösung und fällt durch Säure die freie Amidsäure. (Weiße Nadeln vom Schmp. 183°.)

Die freie Amidsäure wird in sehr verdünnter Natronlauge gelöst, mit einem Überschuß von Natriumhypobromitlösung versetzt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei schlägt die anfangs gelbe Farbe der Lösung in Braun um. Leitet man nun in die erkaltete Lösung Schwefeldioxydgas ein bis die Lösung dauernd danach riecht, so fällt die Chinoxalinamidocarbonsäure in gelben Nädelchen aus. Zur Reinigung wird die Substanz in Sodalösung warm aufgenommen und durch Essigsäure wieder gefällt.

Eigenschaften: Hellgelbe Nädelchen, welche bei 210° unter Zersetzung schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser.

Fluoflavin,

Erwärmt man nach Hinsberg und Pollak[1]) 1 Mol. Dichlorchinoxalin mit 2 Mol. o-Phenylendiamin, am besten unter Zusatz von etwas trockenem Kochsalz, welches als Verdünnungsmittel dient, im Ölbade auf 120—130°, so tritt die durch folgende Gleichung ausgedrückte Reaktion ein:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N:CCl \\ \quad\;| \\ N:CCl \end{matrix}\right. + 2\,C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} N:C\cdot NH \\ \quad| \\ N:C\cdot NH \end{matrix}\right\rangle C_6H_4 + C_6H_4(NH_2\cdot HCl)_2$$

Das Produkt wird zunächst mit heißem Wasser ausgekocht, dann, um kleine Mengen von Fluorindin zu entfernen, mit Alkohol und Eisessig gewaschen und schließlich aus heißem Eisessig umkristallisiert.

Eigenschaften: Intensiv gelbe Nadeln, welche über 360° schmelzen. Sehr schwer löslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, ziemlich reichlich löslich nur in heißem Eisessig. Die Lösung in Eisessig ist intensiv gelb und zeigt starke gelbgrüne Fluoreszenz.

[1]) Ber. 29 (1896) 784.

Phenazin,

Zur Darstellung von Phenazin verfährt man nach Kehrmann und Havas[1]) folgendermaßen:

10 g o-Amidodiphenylamin (s. dort), 16—17 g o-Nitrodiphenylamin und 15 g entwässertes Natriumacetat werden innig gemischt und in einem etwa 100—150 ccm fassenden Destillationskolben vorsichtig erhitzt. Mit Vorteil benutzt man hiezu ein Metallbad. Die Masse schmilzt. bläht sich auf, und bei ungefähr 250° tritt eine heftige Reaktion unter stürmischer Entwicklung von Wasserdampf ein, wobei die Temperatur von selbst bis auf 300° steigt. Man reguliert dabei die Wärmezufuhr derart, daß das Gemisch im Sieden bleibt, ohne überzudestillieren. Die Beendigung der Reaktion erkennt man daran, daß die rotbraunen Dämpfe des Nitrokörpers verschwinden und die sich an der Kolbenwand kondensierenden Tropfen die rein gelbe Farbe des Phenazins zeigen. Man erhitzt nun stärker und destilliert das gebildete Phenazin rasch über, wobei man die ersten Anteile, die noch etwas unverändertes Nitrodiphenylamin enthalten, gesondert auffängt. Das in langen, gelben Nadeln erstarrte Hauptdestillat verreibt man mit wenig Alkohol und saugt ab, wodurch man direkt ein recht reines Präparat vom Schmp. 171° erhält. Man kann dieses noch aus heißem Alkohol umkristallisieren. Den Trockenrückstand des Waschalkohols kann man mit dem Destillationsvorlauf vereinigen und bei der nächsten Neudarstellung verarbeiten. Der Kolbenrückstand enthält noch etwas Phenazin; dieses läßt sich durch Herauslösen mit heißem Ligroin gewinnen.

Anstatt das Rohphenazin direkt zu destillieren, kann man es auch durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf isolieren. Die Ausbeute ist dann noch etwas besser, die Operation dauert aber wesentlich länger. Man erhält durchschnittlich 60—70% der berechneten Menge. bezogen auf das angewandte Amidodiphenylamin unter der Voraussetzung, daß die Reaktion entsprechend folgender Gleichung verläuft:
2 Nitrodiphenylamin + 1 Amidodiphenylamin = 3 Phenazin + 4 H_2O.

Welche Rolle das unumgänglich notwendige Natriumacetat bei der Reaktion spielt, ist nicht aufgeklärt.

Eigenschaften: Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 171°. Subli-

[1]) Ber. **46** (1913) 342.

miert unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 50 Teilen kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem; etwas schwerer löslich in Äther und Benzol, sehr wenig in Wasser.

Dihydrophenazin,

Zur Darstellung von Dihydrophenazin wird nach Claus[1]) eine Lösung von 1 Teil Phenazin in 60 Teilen Alkohol mit Ammoniak gesättigt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die erst klare gelbe Lösung färbt sich bald mehr und mehr dunkelgelb, braun oder braungrün, und scheidet dann plötzlich eine Anzahl rhombischer Blättchen ab, die sich schnell zu Boden setzen. Die überstehende klare Flüssigkeit besitzt dann die bekannte dunkelgelbe Farbe von Schwefelammonium. Schnell abfiltriert, mit alkoholischem Ammoniak gewaschen, abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet zeigt das Präparat in reinem Zustand eine weiße oder schwach lichtgelbe Farbe; es nimmt aber gewöhnlich einen Stich ins Blaue an. Ausbeute ca. 75%.

Eigenschaften: Rhombische Blättchen; zersetzt sich bei 212°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol an der Luft in Phenazin über.

Phenazinoxyd,

Zur Darstellung von Phenazinoxyd verfährt man nach Wohl und Aue[2]) folgendermaßen:

10 g Anilin und 10 g Nitrobenzol werden mit 40 g fein gepulvertem, ganz trockenem Ätznatron gemischt und in einem weiten Reagenzglas im Ölbade auf 110—120° erwärmt, bis das Gemenge beginnt, sich unter Dunkelfärbung zu verflüssigen. Die Temperatur des Ölbades wird

[1]) Ann. **168** (1873) 8. — [2]) Ber. **34** (1901) 2446.

dann zwischen 120 und 125° gehalten, bis die Schmelze wieder dickflüssig geworden ist. Nach dem Erkalten wird in 1/2 Liter Wasser gelöst und vom Rückstand abgesaugt. Der etwas ausgewaschene Rückstand, der neben Phenazinoxyd und schwarzen Zersetzungsprodukten hauptsächlich Azobenzol enthält, wird mit ca. 20proz. Salzsäure wiederholt ausgezogen, bis diese nichts mehr aufnimmt. Dann wird die salzsaure Lösung verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und die Base abgesaugt (ca. 2,7 g Rohprodukt). Zur Reinigung kristallisiert man wiederholt aus Alkohol um.

Eigenschaften: Feine gelbe bis rote Nadeln, die bei 226.5° (korr.) schmelzen und im Vakuum bei 240—250° (Badtemperatur) ziemlich unzersetzt sublimieren.

2,3-Diamidophenazin und 2,3-Oxyamidophenazin,

N N —NH2 —NH2 und N N —NH2 —OH

Diamidophenazin und Oxyamidophenazin entstehen nebeneinander bei der Oxydation von o-Phenylendiamin in salzsaurer Lösung mittels Ferrichlorid. Die Oxydation und die Trennung der Reaktionsprodukte wird nach Ullmann und Mauthner[1]) in folgender Weise ausgeführt:

3,6 g salzsaures o-Phenylendiamin werden in 100—120 ccm Wasser gelöst; zu dieser Lösung fügt man langsam in kleinen Portionen 40 ccm einer 40proz. Ferrichloridlösung unter kräftigem Schütteln und Abkühlen mit Wasser. Die Lösung färbt sich braunrot, erwärmt sich schwach und beginnt bald dunkelbraune Kristallnadeln auszuscheiden, wobei die überstehende Flüssigkeit fast farblos wird. Man gibt nun in derselben Weise den Rest der Eisenchloridlösung hinzu, saugt nach 3—4stündigem Stehen die dunkelbraunen Kristallnadeln ab, wäscht mit ein wenig verdünnter Salzsäure nach und trocknet auf dem Wasserbade. Die Kristalle werden nun in 150 ccm Wasser gelöst und siedendheiß mit verdünnter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, wobei die braunrote Lösung sich unter Ausscheidung eines gelben, kristallinischen Niederschlages orangerot färbt. Das ausgeschiedene Diamidophenazin wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die rotgelbe alkalische Lösung wird in der Siedehitze mit Eisessig angesäuert, wobei sich das Oxyaminophenazin in orangefarbenen Kriställchen ausscheidet und die Lösung vollständig farblos wird.

[1]) Ber. 35 (1902) 4303.

Unter den obigen Arbeitsbedingungen entstehen die Diaminoverbindung und die Oxyaminoverbindung im Mengenverhältnis ca. 3 : 1. Will man ganz vorwiegend die Diaminoverbindung als Reaktionsprodukt erhalten, so ist die Gegenwart von Salzsäure zu vermeiden. Man oxydiert dann z. B. 5 g o-Diamin, gelöst in 125 ccm Wasser, mit einer wässerigen Lösung von 70 g Eisenammoniakalaun bei Gegenwart von 12,5 g Natriumacetat. Legt man auf die Ausbeute an Oxyaminoverbindung besonderen Wert, so empfiehlt sich ein Zusatz von Salzsäure bei der Oxydation. Man oxydiert dann z. B. 5 g o-Phenylendiamin, gelöst in 75 ccm Wasser und 50 ccm einer 18proz. Salzsäure mit Ferrichlorid.

Eigenschaften: 2,3-Diaminophenazin kristallisiert in braungelben Nadeln. Löslich in Alkohol und Benzol mit grüngelber Fluoreszenz.

2,3-Oxyaminophenazin bildet dunkelgelbe Kristalle (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Benzol (selbst in der Siedehitze), schwer löslich mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz in heißem Alkohol. Löslich in Eisessig mit orangeroter Farbe.

Phenanthro-phenazin,

Phenanthrazin

Man erhält Phenanthrazin nach Hinsberg[1]) beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung von o-Phenylendiamin mit einer schwach erwärmten Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig; es scheidet sich dabei sofort als voluminöser Niederschlag in feinen Nadeln aus.

Eigenschaften: Feine hellgelbe Nadeln vom Schmp. 217°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser. Mit konz. Mineralsäuren entstehen tiefrot gefärbte Salze, die sehr schwer löslich sind und vom Wasser zerlegt werden.

---

1) Ann. 237 (1887) 340.

Chinoxalophenazin,

Fluoflavin (s. dort) läßt sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel dehydrieren. Am besten gelingt nach Hinsberg und Pollak[1]) die Oxydation, wenn man das in Eisessig (etwa der 5—10fachen Menge) suspendierte Fluoflavin mit der berechneten Menge einer konzentrierten heißen wässerigen Kaliumdichromatlösung übergießt und dann so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung bzw. die darin suspendierte Substanz tiefrot geworden ist. Nach dem Erkalten wird durch Wasserzusatz alles Azin ausgefällt und durch mehrmaliges Umkristallisieren zunächst aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, dann aus reinem Chloroform völlig gereinigt.

Eigenschaften: Rotbraune glänzende Blättchen oder Nadeln, die über 370° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther.

Fluorindin,

oder

Nach O. Fischer und Hepp[2]) werden 4 Teile salzsaures 2,3-Diamidophenazin mit 3 Teilen o-Phenylendiamin verrieben und in ein auf 170° erhitztes Ölbad gebracht. Die Temperatur wird dann rasch auf 200—210° gesteigert und 10—15 Minuten auf dieser Höhe gehalten. Die Masse, ein schwarzes zusammengebackenes Pulver, wird zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, wobei das Sulfat des Fluorindins zurückbleibt. Aus ihm wird durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak die Base als braunviolettes Pulver gewonnen. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, läßt sich aber durch tagelanges Extrahieren mit Benzol-Alkohol in Lösung bringen und scheidet sich daraus in feinen grünglänzenden Blättchen ab.

---

[1]) Ber. **29** (1896) 785.

[2]) Ber. **23** (1890) 2791.

E i g e n s c h a f t e n: Grünglänzende Blättchen (aus Benzol-Alkohol); in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In Alkohol wenig löslich mit rotvioletter Farbe und prächtig gelbroter Fluoreszenz. Die Lösungen der Salze sind schön blau und fluoreszieren sehr stark braunrot.

Phenylrosindulin,

N

N · C_6H_5

N

C_6H_5

Nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) verfährt man folgendermaßen:

140 g α-Nitronaphthalin, 360 g salzsaures Anilin und 120 g Anilin werden in einem mit Rührer versehenen Porzellanbecher, der sich in einem Ölbade befindet, erhitzt. Bei ungefähr 130° ist die Mischung geschmolzen. Unter beständigem Rühren wird nun die Temperatur langsam gesteigert.

Zwischen 150—160° beginnt die Farbstoffbildung; sie schreitet bei dieser Temperatur stetig weiter. Um die Reaktion zu beschleunigen, kann man die Schmelze bis auf 180—190° erhitzen und bei dieser Temperatur einige Stunden erhalten, bis sich eine Zunahme an Farbstoff nicht mehr erkennen läßt.

Die Schmelze wird hierauf in eine Mischung von 1 Liter Wasser und 300 ccm Salzsäure (32% HCl enthaltend) eingetragen; man kocht auf, verdünnt mit 1 Liter Wasser und saugt ab; der Filterrückstand wird nochmals mit 1 Liter Wasser angerührt und wieder filtriert. Zur Reinigung des auf dem Filter zurückbleibenden Phenylrosindulins kann man dasselbe durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure möglichst erschöpfen und aus den erhaltenen Filtraten das Chlorhydrat des Phenylrosindulins durch Zusatz von Kochsalz abscheiden; das rohe Chlorhydrat wird durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser gereinigt und schließlich seine Lösung mit Natronlauge versetzt, worauf die abgeschiedene Base getrocknet und aus Benzol umkristallisiert wird.

Die Reaktion verläuft so, daß sich zuerst Anilidonaphthochinonanil,

[1]) D. R.-P. 67 339, Zusatz zu Patent 45 370; F r i e d l ä n d e r III, 331.

$N \cdot C_6H_5$

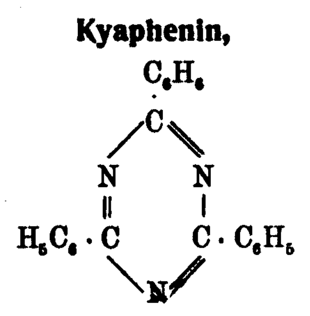
$NH \cdot C_6H_5$

O

bildet, und dieses sich dann mit Anilin zu Phenylrosindulin kondensiert.

Eigenschaften: Braunrote Blättchen vom Schmp. 235°. Schwer löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. In konz. Schwefelsäure löslich mit lebhaft grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Rot übergeht.

Kyaphenin,



Triphenylkyanidin

I. Aus Benzonitril

Nach Pinner[1]) leitet man in ein molekulares Gemisch von Benzonitril und absolutem Alkohol etwas mehr als 1 Mol. gut getrockneten Chlorwasserstoff und trägt das nach 24—48 Stunden zur prachtvollen Kristallmasse erstarrte Reaktionsprodukt (Benzimidoesterchlorhydrat) in konz. Natronlauge ein. Das aufschwimmende, allenfalls mit Hilfe von Äther abgehobene Öl scheidet beim Stehen das Kyaphenin in sehr schönen Prismen allmählich aus.

II. Aus Bromcyan und Benzol

Nach Scholl und Nörr[2]) werden 46 g Bromcyan im Erlenmeyerkolben am Rückflußkühler in 34 g Benzol durch gelindes Erwärmen gelöst. In die im Wasserbade bei 50° gehaltene Lösung trägt man allmählich 60 g gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid ein, wobei Bromwasserstoff in reichlicher Menge entweicht. Nach 5stündigem Erhitzen wird der zähe, braune Kolbeninhalt durch Eiswasser zersetzt,

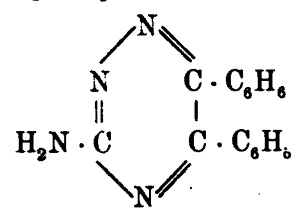
[1]) Ber. 22 (1889) 1611 Anm.

[2]) Ber. 33 (1900) 1053.

das feste, öldurchtränkte Reaktionsprodukt abgesaugt und wiederholt mit kaltem Alkohol, hierauf mit verdünnter Salzsäure digeriert. Ausbeute an Rohprodukt 34 g. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus heißem Eisessig wird die Substanz gereinigt.

Eigenschaften: Farblose sublimierbare Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 233°. Destilliert unzersetzt oberhalb 350°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heißem Toluol.

2,3-Diphenyl-5-amidotriazin,



Nach Thiele und Bihan[1]) werden molekulare Mengen Amidoguanidinnitrat und Benzil unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure in alkoholischer Lösung je nach den angewandten Mengen einen halben Tag bis 2 Tage gekocht. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser verdünnt und das Triazin mit Kalilauge ausgefällt. Das erhaltene Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert.

Wird die Kondensation zu früh unterbrochen, so fällt auf Zusatz von Kalilauge nur ein rotes, verschmiertes Produkt aus, welches schwer zu reinigen ist.

Eigenschaften: Gelbe Kristallkrusten (aus Alkohol) vom Schmp. 175°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Chloroform und Essigester.

Tetrazin,

H
C
N N
N N
C
H

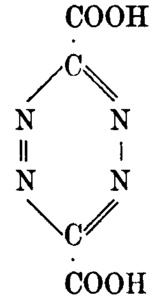
Nach Curtius, Darapsky und Müller[2]) werden 5 g trockene reine Tetrazindicarbonsäure (s. dort) mit 40 g Seesand fein verrieben

[1]) Ann. **302** (1898) 309.
[2]) Ber. **40** (1907) 84.

und in Portionen von je 2,5 g in trockene Reagenzgläser verteilt. Die Mischung in jedem Reagenzglas wird noch ca. 1 cm hoch mit reinem Seesand überschichtet. Die Gläser werden mit einem Wattebausch verschlossen, zur Kühlung in der oberen Hälfte mit nassem Filtrierpapier umwickelt und im Ölbade erwärmt. Gegen 160° entsteht über der Sandschicht ein purpurfarbener Dampf, der sich an den gekühlten Teilen der Reagenzröhrchen zu zarten roten Kristallen verdichtet. Die Wandungen der Gläser beschlagen sich dabei nicht mit Wasser. Nach dem Erkalten wird die Substanz mit einer Federfahne aus den Reagenzgläsern vorsichtig herausgeholt und in ein gutschließendes Gefäß gebracht. Ausbeute ca. 0,35 g. Das so erhaltene rohe Tetrazin wird sofort mit 2 g fein gepulvertem Bariumoxyd vermischt, in ein Reagenzglas gebracht und im Ölbade auf 100° erwärmt. Die Tetrazindämpfe kondensieren sich nun am obern, mit feuchtem Filtrierpapier gekühlten Ende des Rohres zu dunkelroten Prismen. Ausbeute 0,4 g aus 0,8 g Rohprodukt.

Eigenschaften: Lange, glänzende, purpurrote Säulen vom Schmp. 99°. In kaltem Wasser, Alkohol und allen indifferenten Lösungsmitteln mit herrlich roter Farbe löslich.

Tetrazindicarbonsäure,



Nach Hantzsch und Lehmann[1]) werden 20 g trockene, fein verriebene Bisdiazoessigsäure (s. dort) in einem Becherglas unter beständigem Rühren bei Eiskühlung einem konstanten Strom von getrocknetem gasförmigem Stickstoffdioxyd (aus Salpetersäure vom spez. Gew. 1,48 und arseniger Säure) so lange ausgesetzt, bis sich eine Probe des sofort purpurrot werdenden Präparates in wenig kaltem Wasser mit karminroter Farbe langsam aber völlig löst. Diese Lösung muß, wenn die Operation gelungen ist, nach einiger Zeit farblos werden und darf dann nicht die Reaktion auf Oxalsäure geben. Die Einwirkung von gasförmigem Stickstoffdioxyd geht augenblicklich unter mäßiger Erwärmung vor sich und ergibt bei guter Kühlung fast quantitativ sofort ein

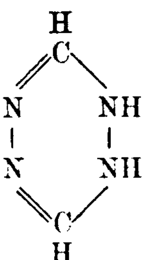
[1]) Ber. 33 (1900) 3673.

reines Präparat. Die so gewonnene Säure wird zur Entfernung anhaftender Stickoxyde auf einer Tonplatte zwei Tage über Natronkalk im Vakuum getrocknet.

In noch reinerer und schönerer Form erhält man die Tetrazindicarbonsäure nach Curtius, Darapsky und Müller[1]), wenn man folgendermaßen verfährt: Man löst Bisdiazoessigsäure (1 Mol.) in Natriumacetatlösung, versetzt mit Natriumnitrit (4 Mol.) und säuert unter guter Kühlung mit Essigsäure an. Nach zweistündigem Stehen wird das gebildete tetrazindicarbonsaure Natrium mit Alkohol gefällt und, nach dem Absaugen, in konzentrierter wässeriger Lösung unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Hierbei scheidet sich die Säure in prachtvoll violettroten Blättchen aus. Zur Entfernung des anhaftenden Wassers wird die Substanz fein zerrieben und längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Purpurrotes feinkristallinisches Pulver, das sich unter Entwicklung von Tetrazindämpfen bei 148° zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Etwas löslich in Alkohol und Wasser; die Lösungen zersetzen sich rasch.

Dihydrotetrazin,



Nach Curtius, Darapsky und Müller[2]) werden 0,5 g reines Tetrazin in 20 ccm Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Die erst dunkelrote Lösung entfärbt sich im Lauf weniger Minuten. Man läßt die durch abgeschiedenen Schwefel milchig getrübte Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene eindunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert den Schwefel ab und bringt das Filtrat von neuem im Vakuum zur Trockene. Der Rückstand wird aus Äther oder Benzol umkristallisiert.

Eigenschaften: Glänzende, hellgelbe, schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 125—126°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

[1]) Ber. **40** (1907) 836; Ber. **39** (1906) 3434.

[2]) Ber. **40** (1907) 836.

Nicotin,

```
      N            CH3
    //  \           |
  HC     CH         N
  |      ||       /   \
  HC     C ——— CH      CH2
    \\  /        |      |
      CH        H2C ——— CH2
```

1-Methyl-2-β-pyridylpyrrolidin

Zur Gewinnung von Nicotin[1]) geht man zweckmäßig von den konz. Tabakslaugen („Tabaksauce") der Zigarrenfabriken aus.

Man versetzt dieselben mit starker Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf, bis das Destillat den charakteristischen widrigen Geruch des Rohnicotins nahezu verloren hat. Dieses Destillat wird mit Oxalsäure schwach angesäuert, wobei man die verbrauchte Menge notiert, und auf dem Wasserbade zur dünnen Sirupkonsistenz eingeengt. Neben einigen Verunreinigungen enthält die als Rückstand verbleibende Salzmasse hauptsächlich Nicotinoxalat und Ammoniumoxalat.

Man zersetzt nun mit konz. Kalilauge, deren zu verwendende Menge man aus der Quantität der vorher verbrauchten Oxalsäure berechnet. Es scheidet sich unter bedeutender Erwärmung das Rohnicotin als ein oben schwimmendes, braunes Öl ab, das leicht mit der Pipette abgehoben werden kann. Der wässerigen Flüssigkeit wird die Base vollends durch Schütteln mit Äther entzogen. Man destilliert die ätherische Lösung auf dem Wasserbad ab und vereinigt den verbleibenden Rückstand mit dem vorher direkt abgehobenen Öl.

Um das Nicotin zunächst von den gröbsten Verunreinigungen zu befreien, wird das Rohprodukt über freier Flamme im Wasserstoffstrom abdestilliert, wobei die Flüssigkeit zwischen 100° und 250° übergeht und in diesem Zustand ein schwach gelbliches Öl bildet. Im Kolben bleibt ein wenig braunschwarze Schmiere zurück.

Die so vorbehandelte Base kann man durch Überführung in das Oxalat reinigen, indem man unter Schütteln in ihre Ätherlösung bis zur schwach sauren Reaktion gepulverte Oxalsäure einträgt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der fast augenblicklich am Boden zu einem dicken Sirup von schwach gelblicher Farbe zerfließt. Das Oxalat, das in Äther nahezu unlöslich ist, wird nun noch mit Äther gewaschen, dann in Wasser gelöst und in derselben Weise, wie oben beschrieben, mit Ätzkali zersetzt.

Die so erhaltene Base bringt man in einem Fraktionierkolben

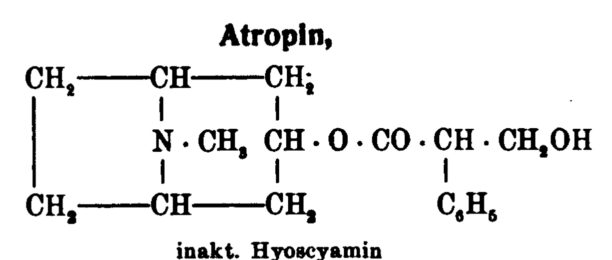
[1]) Laiblin, Ann. 196 (1879) 130; Pictet und Rotschy, Ber. 34 (1901) 696; Ber. 37 (1904) 1225.

(Gummistopfen müssen vermieden werden, da ihnen die Base sofort Schwefel entzieht) ins Paraffinbad und sorgt dafür, daß während des nun folgenden Erhitzungsprozesses stets ein schwacher Strom von getrocknetem Wasserstoff die Flüssigkeit und den Apparat passiert. Man hält die Temperatur zunächst etwa 6 Stunden auf 110° und entfernt dadurch den Äther, das Ammoniak und die Hauptmenge des Wassers; dann steigert man die Temperatur in Zwischenräumen von 2—3 Stunden bis auf 210°, wobei der Rest des Wassers und relativ sehr wenig Nicotin übergeht.

Das Paraffinbad wird nun entfernt und die Flüssigkeit über freier Flamme fraktioniert. Sobald die Base zu destillieren beginnt, steigt das Thermometer sofort auf ca. 230°, und nun geht allmählich bis 250° nahezu die ganze Menge über, während ein wenig zersetzte Substanz zurückbleibt. Das auf diese Weise schon farblos gewordene Nicotin nochmals (evtl. zweimal) im Wasserstoffstrom rektifiziert, destilliert bis zum letzten Tropfen zwischen 240—242° (unkorr.; Thermometer i. D.) und ist vollkommen rein.

Eigenschaften: Narkotisch (in reinem Zustand nicht nach Tabak) riechende Flüssigkeit. Sdp. 246,7° (korr.) bei 745 mm. Rechtsdrehend $\alpha_D^{20} = -166,15-166,64$ für reines Nicotin. Sehr hydroskopisch. In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Bräunt sich und verharzt an der Luft.

Atropin,



inakt. Hyoscyamin

Atropin läßt sich nach Lefort[1]) in folgender Weise aus getrockneten Belladonnablättern gewinnen:

Die getrockneten Blätter werden mit siedendem Wasser, dem man 10 g Weinsäure pro 1 kg Blätter zugesetzt hat, ausgezogen. Die Abkochung wird eingedampft bis zum Gewicht von 200 g für je 1 kg der getrockneten Blätter. Dieser Extrakt wird wiederholt mit starkem Alkohol bei 50° behandelt (etwa 1 Liter Alkohol auf 200 g) und der stark braun gefärbte alkoholische Auszug durch Abdestillieren des Alkohols zur Sirupkonsistenz gebracht. Durch Ausschütteln mit Äther werden die färbenden Stoffe entfernt. Dann wird eine Lösung von 8 g Ätzkali in 4 g Wasser zugegeben und die Flüssigkeit durch wiederholtes Aus-

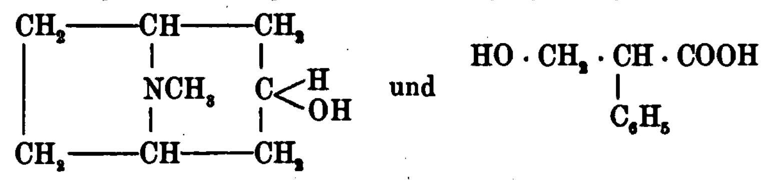
[1]) J. Pharm. Chim. (4) 15, 417; J.-B. 1872, 761.

schütteln mit Äther erschöpfend extrahiert. Die vereinigten Auszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers einen halbfesten, braungelben, durchscheinenden Extrakt, der in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Nach Zersetzung des entstandenen Sulfates mit Natriumbicarbonat nimmt Äther das Atropin auf und hinterläßt es beim Verdunsten in Kristallen.

Nach E. Schmidt[1]) kann das Alkaloid aus verdünntem Alkohol in folgender Weise umkristallisiert werden: Man löst es in reinem Alkohol, versetzt mit Wasser bis zur eben beginnenden bleibenden Trübung, fügt zur Wiederauflösung noch eine kleine Menge Alkohol hinzu und läßt die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verdunsten. Man wiederholt dieses Verfahren mit den abgeschiedenen Kristallen und der restierenden Mutterlauge so oft, bis die Base in glänzenden spießigen Kristallen vom Schmp. 115—115,5° erhalten wird.

Eigenschaften: Prismen vom Schmp. 115—116°. Optisch inaktiv. Löslich in 300 Teilen kaltem Wasser. Äußerst leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther; leicht löslich in Chloroform und Toluol.

Tropin und **Tropasäure** (*α*-Phenylhydracrylsäure),



Tropin ist das basische Spaltungsprodukt des Atropins und Hyoscyamins, das bei der Zerlegung der genannten Alkaloide mittels Bariumhydroxyd (neben Tropasäure) entsteht.

Zur Darstellung von Tropin werden nach Ladenburg[2]) 10 g Hyoscyamin (oder Atropin) mit 20—24 g kristallisiertem Bariumhydroxyd und 120 ccm Wasser so lange auf 60° erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, wozu etwa 6—10 Stunden erforderlich sind. Dann wird das Barium mittels Kohlensäure gefällt, das Filtrat (enthaltend tropasaures Tropin) evtl. etwas eingedampft, hierauf mit Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung enthält die Tropasäure (s. unten).

Die vom Äther befreite salzsaure Lösung des Tropins wird stark eingedampft, dann mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird über Ätzkali getrocknet; beim Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die Base als ein

[1]) Ann. **208** (1881) 201.
[2]) Ann. **206** (1881) 292.

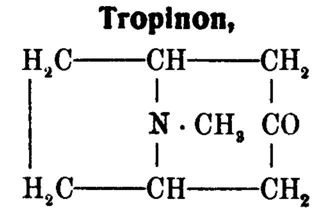
farbloser Sirup, der gewöhnlich nach längerem Stehen erstarrt. Zur Reinigung wird das Produkt destilliert (Sdp. 229°); das übergegangene Öl erstarrt ziemlich leicht und wird durch Kristallisation aus heißem Toluol in großen, wasserhellen Kristallen erhalten, die an der Luft rasch verwittern. Die Kristalle werden auf dem Wasserbade geschmolzen, nach dem Erkalten und Erstarren gepulvert und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet.

Zur Gewinnung der reinen Tropasäure wird die oben erwähnte ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand 2—3mal aus wenig heißem Wasser umkristallisiert.

Eigenschaften: Tropin bildet eine hydroskopische Kristallmasse vom Schmp. 63°. Sdp. 233° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

Tropasäure kristallisiert in Prismen oder Tafeln vom Schmp. 117—118°. Leicht löslich in Wasser und Äther.

Tropinon,



Tropinon wird durch Oxydation von Tropin nach Willstätter[1]) in folgender Weise erhalten:

Zu einer auf 60—70° gehaltenen Lösung von 25 g Tropin in 500 g Eisessig läßt man, am besten unter beständigem Rühren mittels Turbine, langsam (etwa während 4 Stunden) eine Lösung von 12 g Chromsäure in 12 g Wasser und 60 g Eisessig zutropfen. Nach dem Eintragen des Oxydationsmittels wird die Flüssigkeit kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbade erwärmt und, sobald die Chromsäure völlig reduziert ist, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Das entstandene Tropinon läßt sich mit Wasserdampf abdestillieren oder (was vorzuziehen ist) durch sechsmaliges Ausschütteln mit je $^1/_2$ Liter Äther extrahieren. Das Rohprodukt, das man durch Eindampfen der ätherischen Flüssigkeit gewinnt, erstarrt rasch kristallinisch und läßt sich durch wiederholte fraktionierte Destillation (in Wasserstoffatmosphäre) oder durch Überführen in das sehr schwer lösliche Pikrat leicht in ganz reinem Zustand erhalten.

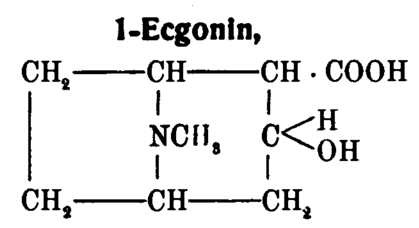
Ausbeute ca. 80% der Theorie.

Eigenschaften: Tropinon zeigt einen eigentümlichen Geruch. Schmp. 41—42°. Sdp. 224—225° (korr.); das Destillat beginnt sofort in

[1]) Ber. 29 (1896) 396.

langen, flachen Spießen zu erstarren, doch wird die Kristallisation erst nach längerem Stehen vollständig. Sehr leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich bei längerem Aufbewahren bräunlich.

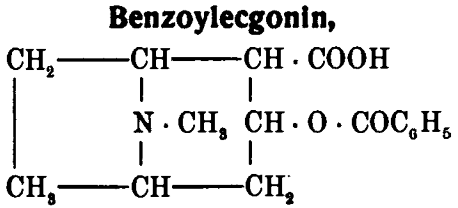
l-Ecgonin,



Zur Darstellung von Ecgonin kocht man nach Liebermann und Giesel[1]) Cocain oder die bei der technischen Darstellung von Cocain abfallenden Nebenalkaloide 1—2 Stunden mit ziemlich viel Salzsäure vom spez. Gew. 1,1—1,2. Die bei der Spaltung ausgeschiedene Benzoesäure wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockene verdampft. Der Salzrückstand, mit etwas warmem Alkohol gewaschen, ist fast reines salzsaures Ecgonin, aus dem durch die äquivalente Menge Alkali oder Alkalicarbonat die Base freigemacht wird. Dieselbe wird durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt.

Eigenschaften: Prismen, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten und nach dem Trocknen (140°) bei 205° schmelzen. 1g löst sich bei 17° in 4,6 ccm Wasser und in 67 ccm Alkohol (95proz.). Löslich in Essigester, sehr wenig in Äther, unlöslich in Aceton, Chloroform und Toluol.

Benzoylecgonin,



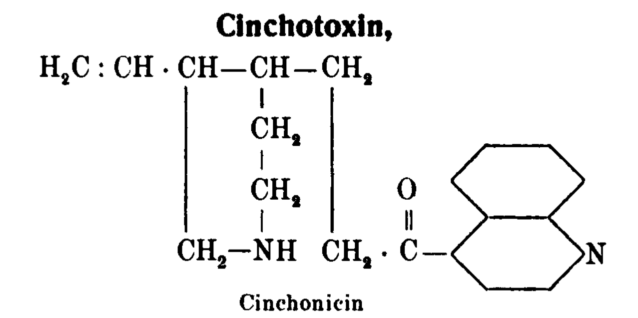
Nach Einhorn[2]) stellt man Benzoylecgonin dar durch mehrstündiges Kochen von Cocain mit Wasser. Dabei schmilzt das Cocain zunächst und liegt als Öl am Boden; nach und nach löst es sich aber in dem Maße, wie die Verseifung fortschreitet, vollständig auf, wozu bei einer Menge von etwa 10 g Cocain mehr als 10 Stunden erforderlich sind. Aus der eingedunsteten Flüssigkeit scheidet sich dann das Benzoylecgonin direkt quantitativ in reinem kristallisiertem Zustand aus.

Eigenschaften: Prismen, welche 4 Mol. Kristallwasser enthalten. Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 92°, die getrocknete bei 195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

[1]) D. R.-P. 47 602; Friedländer II, 512.

[2]) Ber. 21 (1888) 48.

Cinchotoxin,



Cinchonicin

Die Umlagerung von Cinchonin in Cinchotoxin läßt sich nach Miller und Rohde[1]) in folgender Weise durchführen:

100 g reines Cinchonin werden mit 200 g 50proz. Essigsäure und 1200 g Wasser in Lösung gebracht, worauf man die Lösung im Schwefelsäurebad am Rückflußkühler 32—34 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die klare rötlichbraune Lösung mit Natronlauge übersättigt und das ausfallende schwach bräunliche Öl mit viel Äther ausgeschüttelt. Sollten kleine Mengen des Cinchonins unverändert sein, was meistens der Fall ist, so bleiben dieselben hierbei größtenteils zurück, gemengt mit einer kleinen Menge dunkler Schmieren.

Die schwach gelb gefärbte ätherische Lösung wird sorgfältig mit Ätzkali getrocknet, der Äther von dem bei einigem Stehen der Lösung meist noch ausgeschiedenen unveränderten Cinchonin abfiltriert und sodann abdestilliert. Das Cinchotoxin hinterbleibt hierbei als ein gelbes Öl, das auch nach dem Erkalten ziemlich beweglich bleibt. Die Ausbeute ist in der Regel nahezu quantitativ.

Setzt man das Öl unter sorgfältigem Abschluß von Feuchtigkeit anhaltend einer Temperatur unter 0° aus, so findet meist schon im Verlauf einer Nacht Kristallisation statt, die, einmal eingeleitet, gewöhnlich die ganze Masse in einen gelblichen Kristallkuchen verwandelt. Hat man schon kristallisierte Substanz, so kann man durch Impfen das Festwerden neuer Portionen flüssiger Base sehr erleichtern, da dann die Kristallisation teilweise schon bei Kellertemperatur erfolgt. Zweckmäßig kühlt man nach dem Impfen nur bis auf 0° ab, indem man die Substanz etwa über Nacht in einen Eisschrank stellt. Die Base erstarrt dann nicht zu einem festen, für die weitere Reinigung unbequemen Kristallkuchen, sondern bildet ein leicht zerdrückbares, öldurchtränktes Kristallmagma, welches nach dem Abgießen der flüssig gebliebenen Anteile und wiederholtes Waschen mit wenig trockenem Äther sofort als schönes, fast farbloses Kristallpulver gewonnen wird.

Alle diese Operationen müssen rasch durchgeführt werden, da die Luftfeuchtigkeit verschmierend auf die Substanz einwirkt.

[1]) Ber. 28 (1895) 1064.

Zur weiteren Reinigung wird das Cinchotoxin in der Weise umkristallisiert, daß man es in möglichst wenig absolut trockenem Äther unter Druck bei 40—45° löst, die noch warme Lösung filtriert und in einem verkorkten Gefäß erkalten läßt. Nach einigem Stehen hat es sich dann als prachtvolle Kristalldruse ausgeschieden.

Die Ausbeute an kristallisierter Substanz beträgt wegen der beträchtlichen Löslichkeit der Base in Äther höchstens die Hälfte der ursprünglichen Rohbase. Durch Wiederholung des Kristallisationsprozesses mit den aus den Mutterlaugen zurückgewonnenen Anteilen kann man zwar weitere Mengen kristallisierter Base gewinnen; da aber die Ausbeute hieran wegen der Anreicherung der ölig bleibenden Anteile immer geringer wird, verarbeitet man die Mutterlaugen samt dem gleich anfänglich abgegossenen öligen Anteil (s. oben) zweckmäßiger auf Salze (Oxalat, Bitartrat, Chlorzinkdoppelverbindung).

E i g e n s c h a f t e n : Flächenreiche Kristalle, welche nach vorausgehendem Sintern bei 58—59° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Aceton, Chloroform, Benzol und Äther; viel schwerer löslich in heißem Ligroin und Petroläther. Wenig löslich in Wasser; wird aber durch eine kleine Menge Wasser verflüssigt.

Morphin,

(nach R o b i n s o n)[1])

Morphin ist ein Produkt der Heilmittelindustrie. Seine Gewinnung im kleinen Maßstab ist praktisch kaum durchzuführen.

E i g e n s c h a f t e n: Prismen (aus verdünntem Alkohol), welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Schmp. 247° (unter Zersetzung). Sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform; ziemlich leicht löslich in Alkohol. Die Lösungen schmecken bitter, reagieren alkalisch und sind linksdrehend.

[1]) J. chem. Soc. **123** (1923) 980.

Prüfung[1]) des käuflichen salzsauren Morphins (Morphium hydrochloricum, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$).

Reines Morphinchlorhydrat muß völlig weiß sein und mit 25 Teilen Wasser oder 50 Teilen Alkohol eine klare, farblose, neutrale Lösung liefern.

Es muß ohne Rückstand verbrennen.

Von Schwefelsäure soll es beim Verreiben ohne Färbung gelöst werden. Tritt Färbung ein, so deutet dies auf das Vorhandensein von anderen Opiumalkaloiden oder von Salicin, Zucker usw. Indessen zeigt auch das reinste Morphinchlorhydrat beim Eintragen in konz. Schwefelsäure meist eine rötliche, manchmal auch bläuliche Färbung, welche beim Verreiben rasch verschwindet und wahrscheinlich von äußerst geringen Verunreinigungen herrührt.

Die wässerige Lösung des Morphinchlorhydrats (1 : 30) soll auf Zusatz von Kaliumcarbonatlösung sofort rein weiße Kristalle von Morphin abscheiden. Die Kristalle dürfen an der Luft keine Färbung annehmen und beim Schütteln mit Chloroform dieses nicht rötlich färben; andernfalls liegt eine Verunreinigung mit Apomorphin vor.

Der durch Ammoniak in der wässerigen Lösung des Chlorhydrates (1 : 30) entstehende Niederschlag soll sich leicht in Natronlauge, schwieriger in wässerigem Ammoniak und Kalkwasser lösen. Auch in letzterem muß indessen, wenn man eine hinreichende Menge davon anwendet, der Niederschlag glatt löslich sein. Hinterbleibt ein in Natronlauge oder Kalkwasser unlöslicher Rückstand, so besteht derselbe aus fremden Alkaloiden oder anderen Verunreinigungen.

Ein Gehalt an Chlorammonium macht sich beim gelinden Erwärmen mit Natronlauge bemerkbar.

Codein,

Methylmorphin (Formulierung entsprechend der Morphinformel von Robinson)

Die Methylierung von Morphin läßt sich nach folgendem Verfahren von Merck[2]) ausführen:

[1]) S. auch Kommentar z. Deutschen Arzneibuch, 5. Ausgabe (1911) II, 92.

[2]) D. R.-P. 102 634. Friedländer V, 807.

Man löst 100 Teile Morphin in einer Natriumalkoholatlösung aus 8,5 Teilen Natrium und 700 Teilen Alkohol und läßt unter ständigem Rühren 41,6 Teile Dimethylsulfat zulaufen. Die Mischung wird noch einige Zeit gerührt oder geschüttelt und schließlich gelinde erwärmt. Dann wird mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol abdestilliert. Man löst den Rückstand in Wasser und versetzt die Lösung mit überschüssiger verdünnter Natronlauge. Das in Alkali fast ganz unlösliche Codein bleibt abgeschieden, während das unveränderte Morphin wieder in Lösung geht.

Zur Reinigung kristallisiert man das Codein aus wasserhaltigem Äther um.

Eigenschaften: Wasserfreie oder (aus wasserhaltigen Lösungsmitteln) 1 Mol. Kristallwasser enthaltende Kristalle. Schmp. 155°. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther. Linksdrehend.

Codeinon,

H_2C NCH_3 H_2 H H_2C H H_2 H OCH_3 O O

(Formulierung entsprechend der Morphinformel von Robinson)

Nach Ach und Knorr[1]) werden 32 g Codein in 200 ccm Wasser und 40 g Schwefelsäure unter Kühlung gelöst. In diese Lösung werden 20 g Kaliumdichromat in einer Portion eingetragen. Die Temperatur steigt bis auf etwa 50°, wobei das zuerst gebildete Codeinchromat wieder in Lösung geht. Sobald völlige Lösung eingetreten ist, wird mit Eis gekühlt, mit Soda fast neutralisiert und schließlich mit Natronlauge bis zur Lösung des ausgefallenen Chromhydroxyds versetzt. Durch Ausschütteln mit $1^1/_2$ Liter Äther wird das Codeinon der alkalischen Flüssigkeit entzogen. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt das Codeinon. Es wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Essigester vom beigemengten Codein befreit. Die Ausbeute läßt viel zu wünschen übrig.

Eigenschaften: Farblose Prismen vom Schmp. 185—186°.

[1]) Ber. **36** (1903) 3070.

die sich am Licht oberflächlich charakteristisch rosenrot färben. In allen Lösungsmitteln schwerer löslich als Codein. Mäßig löslich in Methylalkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Essigester, und noch schwerer in Äther und Ligroin. Nicht unbeträchtlich löslich in heißem Wasser.

Hämin, $C_{34}H_{32}N_4O_4FeCl$

Für die Darstellung von Hämin aus Blut in etwas größerem Maßstab hat Piloty[1]) folgende Methode ausgearbeitet:

Ein weithalsiger, 10 Liter fassender Glaskolben wird mittels eines starken Statives in ein geräumiges Wasserbad gedrückt, dessen Siedetemperatur durch Zugabe von 2 kg rohem Kochsalz zu 6 Liter Wasser auf etwa 105° erhöht wird. Durch den weiten Hals des Kolbens ist ein Glasrührer bis beinahe zum Boden eingesenkt, der mit fest angeschmolzenen Flügeln so konstruiert ist, wie etwa eine dreiflügelige Schiffsschraube. In den Hals des Kolbens ragt ein Tropftrichter, dessen oberes Gefäß zylindrisch ist und etwa $^3/_4$ Liter faßt, und dessen Ansatzrohr 5 cm unter dem Hahn zweimal rechtwinklig gebogen ist, so daß das Rohr nach der zweiten Biegung wieder nach abwärts gerichtet ist; am Ende ist dieses Rohr zu einer weiten Spitze ausgezogen. Der Tropftrichter muß so in den Kolbenhals hineingebracht werden, daß das ausfließende Blut direkt in den Kolbenbauch ohne Berührung des Rührers und der Glasgefäße fließen kann. Der Rührer wird mit Hilfe einer Transmissionsanlage an eine von einem Elektromotor oder einer Turbine angetriebenen Zentralwelle angekuppelt, so daß er die Flüssigkeit im Kolben in lebhafte Rotation versetzen kann. In den Kolben werden 4 Liter vorher auf dem Wasserbade angewärmter Eisessig gegeben; dazu wird ein Reagenzglas voll feingepulvertes reines Kochsalz gefügt und dann das Rührwerk in Gang gesetzt. Sobald der Eisessig die Temperatur des Wasserbades angenommen hat und das Kochsalz fast vollständig in Lösung gegangen ist, läßt man aus dem Tropftrichter 1,6 Liter Blut in so dünnem Strahl in den heißen Eisessig fließen, daß in $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde diese Quantität Blut eingetragen ist, und setzt dann das Rühren im kochenden Wasserbade noch $^1/_4$ Stunde fort.

Das Blut (Pferdeblut) wird im Schlachthaus sofort durch Schlagen mit einem Reisigbesen defibriniert und dann im Kühlraum einige Stunden stehen gelassen; das überstehende Serum wird abgegossen. Dann wird das Blut in hohe zylindrische Gefäße gegossen, auf den Schaum eine kleine Quantität Äther gegeben, und noch etwa 1—2 Stunden stehen gelassen, das obenstehende, klare Serum durch einen dünnen

---

[1]) Ann. **377** (1910) 358.

Heber abgesogen und das dergestalt abgesetzte Blut durch den Tropftrichter in den Eisessig gebracht.

Ist diese Operation beendet, so werden Tropftrichter und Rührer aus dem Kolben herausgenommen, jedoch derart, daß sie leicht ohne Veränderung ihrer Stellung wieder eingesetzt werden können (zur Wiederholung der Operation). Bei einiger Übung können von einer Person vier solche Apparate bedient werden.

Der Eisessig hat nach Beendigung der Operation eine dunkelbraune Farbe angenommen und es schwimmen die glitzernden Kriställchen des Hämins darin herum. Er wird in Dekantiertöpfe von passender Größe gebracht. Es eignen sich dazu z. B. Dekantiertöpfe aus Steinzeug von der Firma March und Söhne (Charlottenburg), die 40 Liter fassen können. Sobald ein solcher Topf voll ist, muß er sofort mit einem Holzdeckel bedeckt werden, weil sich sonst eine fettige Substanz in wolkigen Schichten abscheidet, welche das Absetzen der feinen Häminkristalle sehr verzögert oder gar verhindert, und sich außerdem auf der Oberfläche des stark verdunstenden Eisessigs eine Eiweißhaut bildet. Genügt die Flüssigkeit nicht, einen solchen Topf zu füllen, so muß man einen Holzdeckel vorrätig haben, den man in den Topf bis nahe über die Flüssigkeit einsenken kann. Man läßt nun 3 Tage lang das Hämin absitzen (bei Anwendung von Glasgefäßen unter Schutz vor direkter Bestrahlung durch die Sonne) und läßt die Flüssigkeit dann ab, indem man einen Abflußansatz des Dekantiertopfes nach dem andern öffnet, bis man in der ablaufenden Flüssigkeit Häminkristalle wahrzunehmen beginnt. Dann füllt man die Gefäße mit Brunnenwasser auf, läßt wieder absitzen, dekantiert und wiederholt diese Manipulation so oft, bis das ablaufende Wasser völlig klar und farblos ist. Dann vereinigt man die Quantitäten von 3—4 Dekantiertöpfen in einem 10 Liter fassenden Glasstutzen und dekantiert unter Zuhilfenahme eines Hebers noch 2—3 mal mit destilliertem Wasser, dem man pro 10-Liter-Stutzen $^1/_2$ Liter Salzsäure zugesetzt hat. Hierauf wird das dunkelstahlblau aussehende Hämin auf großen Nutschen filtriert und möglichst stark abgesaugt.

Diesem Rohhämin ist immer in verschiedenen Mengen eine braune amorphe, sehr voluminöse Substanz, die in Alkohol sehr schwer löslich oder unlöslich ist, und eine solche, die von Alkohol gelöst wird, beigemengt. Zur Entfernung dieser Substanzen wird die gesamte aus 150 Liter Blut stammende Quantität Hämin in einer großen Reibschale mit 96proz. Alkohol angerieben, feinst verteilt, in einen 10 Liter fassenden Glasstutzen gebracht und mit 96proz. Alkohol bis zum Rande aufgefüllt. Nach einem Tag hat sich das reine Hämin als teigige Masse auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt, während der braune amorphe Körper vollständig suspendiert bleibt und eine geringe Menge der feinsten

Häminkristalle in Suspension hält. Auf diese wird keine Rücksicht genommen und der Alkohol so vollständig als möglich von dem abgesetzten Hämin abgehebert. Nach Wiederholung dieser Behandlung mit Alkohol ist das Hämin sehr rein. Nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Äther wird es bei 80° getrocknet, bis die Klumpen staubförmig zerfallen.

Bei gleichzeitiger Anwendung von vier der oben beschriebenen Apparate kann man leicht innerhalb 3—4 Tagen 150 Liter Blut (incl. Serum gerechnet) mit 300 kg Eisessig so weit verarbeiten, daß sich die Eisessiglösung in den Dekantiertöpfen befindet. Nach weiteren 6—8 Tagen ist auch die Reinigungsarbeit beendet.

Aus 150 Liter Blut erhält man ca. 100 g Hämin.

Eigenschaften: Blauschwarze, im durchfallenden Licht braunrote, graphitglänzende Kriställchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Äther und verdünnten Mineralsäuren; löslich in verdünnten Alkalien.

Hämatoporphyrin, $C_{34}H_{38}N_4O_6$

Für die Darstellung von Hämatoporphyrin gibt Piloty[1]) in Anlehnung an eine Methode von Nencki und Sieber[2]) folgende Vorschrift:

Je 35 g Hämin werden unter stetem Umrühren in 750 ccm einer unter sorgfältiger Vermeidung von Wasseranziehung bei 0° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig eingetragen. Wenn das verwendete Hämin rein ist, vollzieht sich die Auflösung glatt und vollständig innerhalb 2—3 Tagen. Nach etwa 6tägigem Stehen wird die dunkel kirschrote Lösung in ein Gemisch von 1 kg Eis und 1 Liter Wasser langsam und unter stetem Umrühren eingegossen. Dabei fällt ein dunkelvioletter flockiger Niederschlag aus, der bei häufigem Umrühren bis auf eine sehr geringe Menge harziger Bestandteile wieder verschwindet, sowie das Eis geschmolzen ist. Die dunkelviolette, filtrierte und auf zwei (10 Liter fassende) Glasstutzen verteilte Flüssigkeit wird dann mit Wasser stark verdünnt (etwa 5 Liter pro Stutzen) und mit einer kalt gesättigten Natriumacetatlösung versetzt, bis keine weitere Fällung mehr eintritt, worauf man die Glasstutzen bis nahe unter den Rand auffüllt. Der entstandene Niederschlag, eine Eisenverbindung des Hämatoporphyrins, hat eine viel hellere, mehr ins Grauviolett spielende Farbe als das Hämatoporphyrin selbst. Wäscht man diesen Niederschlag durch Dekantation aus, löst ihn in viel sehr verdünnter Natronlauge und

---

[1]) Ann. 377 (1910) 351.

[2]) Arch. f. experim. Pathol. 24, 432.

fällt die Lösung mit verdünnter Essigsäure, so erhält man das dunkel braunviolett niederfallende Hämatoporphyrin. Bei Einhaltung der oben geschilderten Versuchsbedingungen ist dasselbe vollständig in stark verdünnter Salzsäure löslich.

Eigenschaften: Braunviolettes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, Chloroform, leicht löslich mit roter Farbe in Alkalien und in verdünnten Säuren.

Chlorophyll,

Gemisch von Chlorophyll a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) und Chlorophyll b ($C_{55}H_{70}O_5N_4Mg$).

I. Darstellung von Reinchlorophyll

Für die zweckmäßigste Gewinnung von Reinchlorophyll empfehlen Willstätter und Stoll[1]) folgendes Verfahren:

Als Ausgangsmaterial dienen mit Sorgfalt getrocknete Brennesselblätter in der Form eines mittelfeinen Pulvers. Es ist ratsam, die trockenen Blätter unzerkleinert aufzubewahren und sie erst kurz vor der Verarbeitung zu mahlen.

Auf einer Steinzeugnutsche werden 2 kg dieses Mehles mit der Pumpe festgesaugt und $^1/_2$ Stunde mit 6—6,4 Liter 80volumproz. Aceton extrahiert. Zuerst läßt man ohne Saugen 2 Liter Lösungsmittel etwa 5 Minuten lang einsickern, dann füllt man die Hauptmenge des Acetons literweise nach, indem man abwechselnd ohne Vakuum mazeriert und mit nur mäßigem Saugen abfließen läßt. Am Ende wird das entfärbte Mehl mit kräftig wirkender Pumpe trocken gesaugt.

Aus dem schönen Extrakt wird der Farbstoff in 4 Liter Petroläther (0,64—0,66 von Kahlbaum) übergeführt, indem man ihn hälftenweise im 7-Liter-Scheidetrichter in die ganze Petroläthermenge eingießt und unter Umschwenken je $^1/_2$ Liter Wasser langsam zufügt. Nach dem Ablassen der nur schwach gelbgrünen unteren Schicht wird die petrolätherische Lösung zweimal mit je 1 Liter 80proz. Aceton entmischt; solches Aceton nimmt Verunreinigungen, aber sehr wenig Chlorophyll weg. Die Petrolätherschicht ist dann durch Aufnahme von Aceton auf 6 Liter angewachsen. Das Aceton wird daraus vorsichtig durch viermaliges Ausziehen mit je $^1/_2$ Liter Wasser unter leichtem Umschwenken entfernt. Die erste von diesen Entmischungen beseitigt 0,6,

---

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. Verlag von J. Springer; siehe auch Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin 1918. Verlag von J. Springer.

die zweite 0,5, die dritte 0,4 und die letzte noch 0,2 Liter Aceton. Durch diese Art der Entmischung werden mit dem hochprozentig ausgeschiedenen Aceton noch Begleitstoffe beseitigt.

Es wäre fehlerhaft, das Aceton jetzt quantitativ wegzu waschen; in diesem Fall würde nämlich das gesamte Chlorophyll und Xantophyll ausfallen und die Reinigung wäre schwierig. Es ist vielmehr zweckmäßig, zuvor das Xantophyll abzutrennen, was durch Ausziehen mit 80proz. Methylalkohol ohne zu großen Chlorophyllverlust gelingt. Man schüttelt mit je 2 Liter 80proz. Methylalkohol dreimal aus, oder, wenn der letzte Auszug sich noch beträchtlich gelb färbt, ein viertes und fünftes Mal.

Dem Petroläther, dessen Volumen schließlich 3,6 Liter beträgt, entzieht man durch Waschen mit Wasser (ungefähr 4mal mit je 2 Liter) die letzten Anteile von Methylalkohol und Aceton. Dabei verliert der Petroläther die Fluoreszenz; er trübt sich und das Chlorophyll fällt aus. Die Suspension in Petroläther schüttelt man mit etwas geglühtem Natriumsulfat und mit 150 g Talk und filtriert sie durch eine Schicht von 50 g Talk mit der Pumpe. Dabei bildet die feine Ausscheidung über dem Talk leicht eine zusammenhängende Schichte und stört die Filtration; man verrührt sie deshalb von Zeit zu Zeit mit dem Silberspatel.

Der filtrierte Petroläther ist schwach olivgrün bis gelbgrün und enthält neben wenig Chlorophyll und den öligen Stoffen viel Carotin.

Der chlorophyllhaltige Talk wird auf der Nutsche zuerst mit gewöhnlichem Petroläther nachgewaschen, bis dieser nur schwach gelb abläuft, und dann zur Verdrängung von schwerer flüchtigen Bestandteilen mit 300 ccm Petroläther einer Fraktion vom Sdp. 30—50°. Nun saugt man vollständig ab und löst sogleich auf der Nutsche das Chlorophyll mit 1 Liter sorgfältig destilliertem Äther aus dem Talk heraus. Die ätherische Chlorophyllösung wird durch geglühtes Natriumsulfat filtriert, auf 100 ccm konzentriert, zur Sicherheit nochmals filtriert und dann auf 25 ccm eingedampft. Nun fällt man durch langsamen Zusatz von 0,8 Liter leichtflüchtigen Petroläthers das Chlorophyll aus. Manchmal bildet der Niederschlag ein filtrierbares blauschwarzes Pulver, mitunter aber eine Suspension von so feinen Partikeln, dass man ihn nur gut auf Talk filtrieren kann. Er wird dann aus dem Talk mit Äther wieder ausgezogen und die auf 20 ccm eingeengte Lösung in einer Schale im Exsikkator eingetrocknet, wobei das Chlorophyll in stahlblau glänzenden, dünnen Krusten hinterbleibt.

Die Ausbeute beträgt 13 g (also 6,5 g aus 1 kg getrockneten Blättern).

II. Darstellung von Rohchlorophyll

Ein für manche präparative Zwecke genügend reines Präparat erhält man nach Willstätter und Stoll[1]) nach folgendem einfacheren Verfahren:

2 kg Mehl von getrockneten Brennesselblättern werden auf der Steinzeugnutsche von 50 cm Durchmesser mit 6 Liter 78proz. Aceton in der oben beschriebenen Weise während 30—45 Minuten extrahiert. Das Mehl bleibt strohgelb zurück, höchstens in den unteren Schichten noch etwas grün.

Der Extrakt ist an Chlorophyll, wovon er 16—17 g enthält, übersättigt und scheidet beim Stehen zuweilen einen Teil der Pigmente zähflüssig ab. Manchmal, wie z. B. bei der Verarbeitung größerer Chargen technischer Mehle, ist es zweckmäßig, den fertigen Extrakt noch mit 80proz. Aceton zu verdünnen (etwa mit $^1/_4$—$^1/_2$ Volumen). Man schüttelt den Extrakt mit 300—400 g nicht zu fein gemahlenem Talk; er nimmt sogleich viel Farbstoff auf. Die Abscheidung des letzteren wird vervollständigt durch allmählichen Zusatz von 1,2 Liter Wasser; die Flüssigkeit enthält dann 40 Volumprozent Wasser und bleibt nur noch gelbgrün. Dann filtriert man durch eine dünne Talkschicht und zwar sofort, damit langsamer ausfallende Begleitstoffe nicht mehr zum Farbstoff kommen.

Der tief graugrüne Talk wird mit 2—3 Liter 65proz. Aceton gewaschen, wobei ziemlich viel gelber Farbstoff entfernt und nur wenig grüner verloren wird, sodann unter Aufrühren des Talkes mehrere Male mit Wasser (im ganzen etwa 4 Liter). Eine Probe des Filtrates darf nicht mehr nach Aceton riechen, da dieses selbst in Spuren die Abscheidung stören würde. Nun saugt man den Talk möglichst trocken und bringt daraus den Farbstoff durch Anschütteln in einer Pulverflasche mit Äther unter Zusatz von geglühtem Natriumsulfat in Lösung. Die Lösung wird abgesaugt, über Natriumsulfat filtriert und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Dann wird die Masse mit wenig Petroläther vermischt und nach und nach unter Umschütteln mit viel Petroläther (1,5—2 Liter) zum großen Teil gefällt. Die Suspension setzt sich beim Stehen ab; sie ist gut filtrierbar und wird mit leichtflüchtigem Petroläther ausgewaschen.

Die Ausbeute beträgt 12—14 g; der Reinheitsgrad pflegt zwischen 90% und 95% zu liegen. Das Präparat enthält kein Carotin, aber einige Prozent Xantophyll.

Die petrolätherische Mutterlauge der Umfällung enthält noch 2 bis 3 g Chlorophyll; diesen Rest kann man durch zweimaliges Waschen

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll. Berlin 1913. Verlag von J. Springer.

mit 80proz. Methylalkohol, sodann mit Wasser, ausscheiden und dadurch die Isolierung des gesamten Chlorophylls vervollständigen.

Eigenschaften: Chlorophyll ist in Substanz blaustichig schwarz mit starkem, fast metallischem Reflex. Zerkleinert stellt es ein matt grünstichig oder blaustichig schwarzes Pulver dar. Es besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; beim Erwärmen im Schmelzpunktröhrchen zerfließt es um 100° zu zähen Tropfen. Leicht löslich in absolutem Alkohol mit blaustichig grüner Farbe, etwas schwerer in 95proz. Alkohol, schwer in 90proz. Methylalkohol. Spielend löslich in Äther, Benzol, Pyridin, leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Petroläther.

Sachregister